



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-177949

(43)Date of publication of application : 20.07.1993

(51)Int.Cl.

B41M 5/26
G11B 7/24

(21)Application number : 03-359996

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 27.12.1991

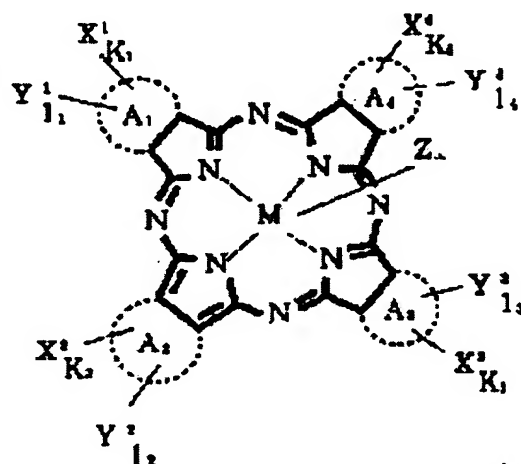
(72)Inventor : SATO TAKESHI

(54) DIRECT-READ-AFTER-WRITE OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable recording and reading out in high sensitivity with laser beams to be carried out chemically physically stably by a method wherein a direct-read-after-write optical recording medium is formed by providing a recording layer containing a specific phthalocyanine compound on a substrate.

CONSTITUTION: A specific quantity of at least one kind of phthalocyanine compound as give by the formula I is dissolved in a suitable organic solvent to prepare a spreading solution for a recording layer. The solution for recording layer is spread on a base material such as glass, a plastic film, etc., dried to provide a recording layer, and a direct-read-after-write optical recording medium is obtained. In order to improve further stability of light fastness, atmosphere resistance, etc., of the recording layer and stability of repetitive reading out, in the recording layer can be mixed an oxygen quencher, ultraviolet absorbent, etc. Further, the direct-read-after-write recording medium should be preferably composed of a transparent substrate/a recording layer/a reflecting layer/a protective layer. The obtained optical recording medium is chemically physically stable, and will be able to be recorded and read out in high sensitivity with laser beams.



$M = [Si, Sn] + \text{ligand}$
780-810nm laser

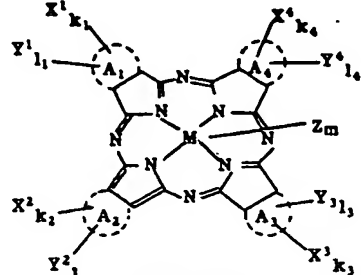
BEST AVAILABLE COPY

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application]

| | |
|--|--|
| <p>93-261361/33 E12 L03 (E11) TOXW 91.12.27 TOYO INK MFG CO *JP 05177949-A 91.12.27 91JP-359996 (93.07.20) B41M 5/26, G11B 7/24 Writable optical recording medium esp. for compact disc, etc. - is obtd. by laminating recording layer contg. phthalocyanine cpd(s). on substrate C93-116313</p> | <p>E(23-B) L(3-G4B) $l_1 - l_4 = 0-6$; $M = Si$ or Sn; $Z =$ a gp. of formula (III); $m = 1$ or 2; $R_1 - R_3 =$ opt. substd. alkyl gp(s).; opt. substd. aryl gp(s). or opt. substd. aralkyl gp(s).</p> |
| <p>Writable optical recording medium is obtd. by laminating a recording layer contg. phthalocyanine cpd(s). of formula (I) on a substrate. $A_1 - A_4 =$ benzene ring(s) or naphthalene ring(s); $X^1 - X^4 =$ gps. of formula (II); $Y^1 - Y^4 =$ H, halogen, hydroxy gp(s)., opt. substd. alkyl gp(s)., opt. substd. cycloalkyl gp(s)., opt. substd. aryl gp(s)., opt. substd. aralkyl gp(s)., opt. substd. alkoxy gp(s)., opt. substd. aryloxy gp(s)., opt. substd. alkylthio gp(s)., opt. substd. arylthio gp(s)., opt. substd. acyl gp(s)., opt. substd. heterocyclic residue(s), opt. substd. polyether gp(s)., nitro gp(s)., cyano gp(s)., carboxyl gp(s) or amino gp(s).; $k_1 - k_4 = 0-6$;</p> |  <p>Formula (I)</p> |

| | |
|---|---|
| <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} R_1 \\ \\ -SO_2N-R_2 \end{array}$ <p>Formula (II)</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} R_3 \\ \\ -O-C=O \end{array}$ <p>Formula (III)</p> </div> </div> <p>USE/ADVANTAGE The writable optical recording medium is used as a com- pact disc-corres. optical disc or an optical card.</p> <p>PREFERRED CONDITION The optical recording medium comprises a transparent substrate, the recording layer, a reflective layer and a protective layer. (19ppW145ALHDwgNo0/0).</p> | <p style="text-align: right;">J05177949-A</p> |
|---|---|

nach Sci-Finder kein Äquivalenzpatent.
 SO_2 PHDN-R nicht beansprucht

JP1993177949A

1993-7-20

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平5-177949

(43)【公開日】

平成5年(1993)7月20日

Public Availability

(43)【公開日】

平成5年(1993)7月20日

Technical

(54)【発明の名称】

追記型光記録媒体

(51)【国際特許分類第5版】

B41M 5/26

G11B 7/24 516 7215-5D

【FI】

B41M 5/26 Y 8305-2H

【請求項の数】

2

【全頁数】

19

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平3-359996

(22)【出願日】

平成3年(1991)12月27日

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 5 - 177949

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1993 (1993) July 20 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1993 (1993) July 20 days

(54) [Title of Invention]

**ADDED SIGNAL TYPE OPTICAL RECORDING
MEDIUM**

(51) [International Patent Classification, 5th Edition]

B41M 5/26

G11B 7/24 516 7215-5D

[FI]

B41M 5/26 Y 8305-2H

[Number of Claims]

2

[Number of Pages in Document]

19

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 3 - 359996

(22) [Application Date]

1991 (1991) December 27 days

Parties

Applicants

(71)【出願人】

【識別番号】

000222118

【氏名又は名称】

東洋インキ製造株式会社

【住所又は居所】

東京都中央区京橋2丁目3番13号

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

佐藤 威

【住所又は居所】

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

Abstract

(57)【要約】

【目的】

本発明は、化学的、物理的に安定でレザ-光線により高感度で記録、再生できる安価な特定のフタロシアニン系化合物を用いた光学記録媒体を提供するものである。

【構成】

基板上に一般式[1]で示されるフタロシアニン系化合物の少なくとも一種以上を記録層に含有し、レザ-光によって情報を書き込んだり、読み取ったりすることが可能な光学記録媒体。

さらには、透明基板/記録膜層/反射膜層/保護膜の4層構造からなり、コンパクトディスクフォーマット信号またはコンパクトディスク-ROMフォーマット信号の記録を行なう追記型光ディスクにおいて、その記録膜層が下記一般式[1]で示されるフタロシアニン系化合物の少なくとも一種以上より構成されることを特徴とするコンパクトディスク対応またはコンパクトディスク-ROM対応の追記型光学記録媒体。

一般式

【化1】

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000222118

[Name]

TOYO INK MFG. CO. LTD. (DB 69-055-2930)

[Address]

Tokyo Prefecture Chuo-ku Kyobashi 2-3-13

(72) [Inventor]

[Name]

Sato dignity

[Address]

Inside of Tokyo Prefecture Chuo-ku Kyobashi 2-3-13 Toyo Ink Mfg. Co. Ltd. (DB 69-055-2930)

(57) [Abstract]

[Objective]

As for this invention, in chemical, physical in stability with laser beam it is something which offers optical recording medium which uses inexpensive specific phthalocyanine type compound which recording and regeneration it is possible with high sensitivity.

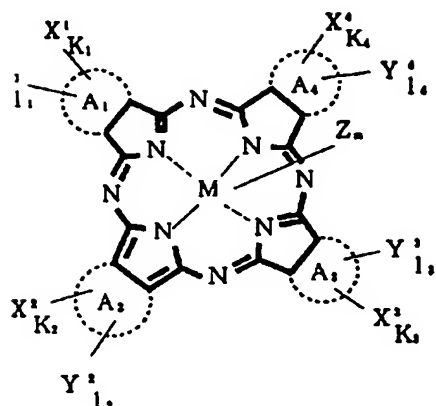
[Constitution]

at least one kind of phthalocyanine type compound which on substrate is shown with General Formula [1] is contained in recording layer, information is written with laser light, grasps possible optical recording medium.

Furthermore, it is constituted from at least one kind of phthalocyanine type compound where the recording film layer is shown with below-mentioned General Formula [1] in added signal type optical disc which transparent substrate/recording film layer /reflective film layer /protective film consists of 4-layer structure, records compact disk format signal or compact disk-ROM format signal, added signal type optical recording medium. of compact disk correspondence or compact disk-ROM correspondence which is made feature

General Formula

[Chemical Formula 1]



Claims

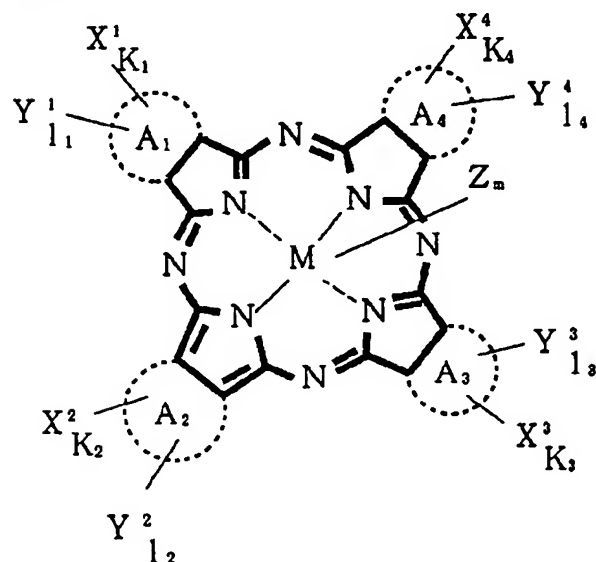
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に下記一般式[1]で示されるフタロシアニン系化合物の少なくとも一種以上を記録層に含有してなることを特徴とする追記型光記録媒体。

一般式[1]

【化 1】



〔式中、環 A₁～A₄ はそれぞれ独立にベンゼン環、ナフタレン環を表わす。置換基 X¹～X⁴ は、

[Claim(s)]

[Claim 1]

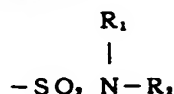
Containing at least one kind of phthalocyanine type compound which on substrate is shown with the below-mentioned General Formula [1] in recording layer, added signal type optical recording medium, which becomes and makes feature

General Formula [1]

[Chemical Formula 1]

[In Formula, ring A₁～A₄ displays benzene ring, naphthalene ring in respective independence. As for substituent X¹～X⁴, in

それぞれ独立に]



で示される基を表わす。

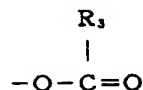
置換基 $Y^1 \sim Y^4$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいアリ-ル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリ-ルオキシ基、置換基を有してもよいアルキルチオ基、置換基を有してもよいアリ-ルチオ基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよい複素環残基、置換基を有してもよいポリエ-テル基、ニトロ基、シアノ基、カルボン酸基、アミノ基を表わす。

$K_1 \sim K_4$ は置換基 $X^1 \sim X^4$ の置換数でそれぞれ独立に 0~6 の整数を表わすが、すべてが同時に 0 になることはない。

$l_1 \sim l_4$ は置換基 $Y^1 \sim Y^4$ の置換数でそれぞれ独立に 0~6 の整数を表わす。

中心金属 M は、Si、Sn を表わす。

置換基 Z は、



を表わす。

m は置換基 Z の置換数で 1~2 の整数を表わす。

ここで R_1 、 R_2 は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいアリ-ル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリ-ルオキシ基、置換基を有してもよいアルキルチオ基、置換基を有してもよいアリ-ルチオ基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよい複素環残基、置換基を有してもよいポリエ-テル基、ニトロ基、シアノ基、カルボン酸基、アミノ基を表わす。

respective independence]

So group which is shown is displayed.

As for substituent $Y^1 \sim Y^4$, polyether group, nitro group, cyano group, carboxylic acid group, amino group which is possible to possess heterocycle residue, substituent which is possible to possess acyl group, substituent which is possible to possess aryl thio group, substituent which is possible to possess alkyl thio group, substituent which is possible to possess aryloxy group, substituent which is possible to possess alkoxy group, substituent which is possible to possess aralkyl group, substituent which is possible to possess aryl group, substituent which is possible to possess cycloalkyl group, substituent which is possible to possess alkyl group, substituent which is possible to independence to possess hydrogen atom, halogen atom, hydroxy group, substituent respectively is displayed.

$K_1 \sim K_4$ with substitution number of substituent $X^1 \sim X^4$ displays integer 0 - 6 in the respective independence, but there are not times when everything becomes simultaneously 0.

$l_1 \sim l_4$ with substitution number of substituent $Y^1 \sim Y^4$ displays integer 0 - 6 in the respective independence.

center metal M displays Si, Sn.

As for substituent Z,

You display.

m displays integer 1 - 2 with substitution number of substituent Z.

R_1 、 R_2 displays polyether group, nitro group, cyano group, carboxylic acid group, amino group which is possible to possess heterocycle residue, substituent which is possible to possess acyl group, substituent which is possible to possess aryl thio group, substituent which is possible to possess alkyl thio group, substituent which is possible to possess aryloxy group, substituent which is possible to possess alkoxy group, substituent which is possible to possess aralkyl group, substituent which is possible to possess aryl group, substituent which is possible to possess cycloalkyl group, substituent which is possible to possess alkyl group, substituent which is possible to possess

R₃ は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラールキル基を表わす。

【請求項 2】

透明基板/記録層/反射層/保護層からなり、コンパクトディスクフォーマット信号またはコンパクトディスク-ROM フォーマット信号の記録を行なう追記型光ディスクにおいて、その記録層が上記一般式[1]で示されるフタロシアニン系化合物の少なくとも一種以上を記録層に含有してなることを特徴とするコンパクトディスク対応またはコンパクトディスク-ROM 対応の追記型光記録媒体。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、レザ-光によって情報を書き込んだり、読み取ったりすることが可能な光記録媒体に関するものである。

さらに詳しくは、コンパクトディスク(CD)対応またはコンパクトディスク-ROM(CD-ROM)対応の追記型光ディスク、光カード、等追記型光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、レザ-光線を用いて情報を記録する媒体には種々のものがあるが、その一つにレザ-光線を基板上の記録層に照射することによって、照射部分を局部的に加熱し、融解、蒸発または分解等の物理的あるいは化学的变化を起こさせ情報を記録するものがある。

これまで基板上の記録層として、As、Te、Se、Ti等の金属や合金の薄膜層が使用されてきた。

このような記録層を有する記録媒体は、一般に比較的書き込み感度が高く、また記録再生の光学系が小型にできる半導体レザ-にも適用することができるが、熱伝導率が高い等の理由で記録時にレザ-光線のエネルギーを効率よく利用できない。

またこれらの記録層は化学的に不安定であり、空气中で劣化されることが問題であった。

hydrogen atom、 halogen atom、 hydroxy group、 substituent here.

R₃ displays aralkyl group which is possible to possess aryl group、 substituent which is possible to possess alkyl group、 substituent which is possible to possess substituent.

[Claim 2]

added signal type optical recording medium. of compact disk correspondence or compact disk-ROM correspondence where it consists of transparent substrate/recording layer/reflective layer/protective layer, containing at least one kind of phthalocyanine type compound where the recording layer is shown with above-mentioned General Formula [1] in added signal type optical disc which records compact disk format signal or compact disk-ROM format signal, in recording layer, becomes and makes feature

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application]

this invention, information is written with laser light, you grasp it is something regarding possible optical recording medium.

Furthermore details regard added signal type optical recording medium such as added signal type optical disc、 optical card、 of compact disk (CD) correspondence or compact disk-ROM (CDROM) correspondence.

[0002]

[Prior Art]

Until recently, there are various ones in medium which records the information making use of laser beam, but irradiated part is heated to local in one laser beam is irradiated to recording layer on substrate with, there are some which melting, cause evaporation or disassembly or other physical or chemical change and record information.

So far thin film layer of As、 Te、 Se、 Ti or other metal or alloy was used as recording layer on substrate.

It can apply to also semiconductor laser where as for recording medium which possesses this kind of recording layer, writing sensitivity is high generally, relatively in addition can designate optical system of recording and reproduction as miniature, but in the or other reason where thermal conductivity is large energy of laser beam cannot be utilized efficiently when recording.

In addition these recording layer in chemical with unstable, deteriorate were problem in air.

【0003】

このため、特開昭 57-82093 号公報、特開昭 58-56829 号公報、特開昭 60-89842 号公報、特開昭 60-150243 号公報や米国特許 4,492,750 等により、記録層として有機薄膜層を用い、比較的長波長の例えば 780nm 以上のレーザ光線により情報の書き込みや読み取りを行なう光記録媒体が提案された。

このような光記録媒体では、記録再生系の小型化が可能な半導体レーザによる融解、蒸発、分解などによって、有機薄膜層に容易に微少な凹部(ピット)を形成させることができるものの、半導体レーザ光線に対する吸光係数が小さく、記録感度が十分でないため光記録媒体として完全に満足できるものは開発されていないのが実状である。

【0004】

また、集光レーザ光による情報記録媒体の中で、オーディオ等の音楽再生用としてコンパクトディスク(CD)、コンピュータ用 ROM として CD-ROM が広く普及しているが、このような ROM および CD-ROM は、通常ポリカーボネート等の透明基板表面に CD フォーマット信号または CD-ROM フォーマット信号を有するピット列を射出成形時に形成し、その上からアルミニウムまたは金等を蒸着あるいはスパッタリングにより反射膜として設け、さらに保護層をコートして作成する。

【0005】

このようにして作成した光ディスクの基板の裏面から再生レーザ光(780nm 半導体レーザ光)を照射して、ピットの凹凸による反射率の変化から各信号を読み取り、情報を再生するものである。

しかし、このような CD または CD-ROM は再生専用であり記録ができないため追記型光ディスクあるいは書き換え可能な光磁気ディスク等のような編集機能がないという不都合があった。

【0006】

一方、編集機能を有する追記型光ディスクあるいは光磁気ディスクとしては、Te 等カルコゲナイト系化合物、希土類金属化合物もしくはシアニン化合物等の有機色素等を記録層としたものが実用化されている。

【0003】

Because of this, with Japan Unexamined Patent Publication Showa 57-82093 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-56829 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-89842 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-150243 disclosure and U.S. Patent 4,492,750 etc, as recording layer the writing of information and optical recording medium which does reading were proposed making use of organic thin film layer, by laser beam of for example 780 nm or greater of long wavelength relatively.

Although with this kind of optical recording medium, it can melt with semiconductor laser where the miniaturization of recording and reproduction type is possible, can form minute recessed part (pit) easily, in organic thin film layer with such as evaporation and disassembly, because light absorption coefficient for semiconductor laser beam is small, recording sensitivity is not fully, as for those which it can be satisfied completely as optical recording medium fact that it is not developed is actual condition.

【0004】

In addition, in information storage medium, CDROM has spread widely with light collection laser light compact disk (CD), as computer ROM as one for audio or other music regeneration, but this kind of ROM and CDROM form pit array which usually possesses CD format signal or CDROM format signal in polycarbonate or other transparent substrate surface at time of injection molding, It provides aluminum or gold etc from on that furthermore the coating does protective layer and draws up with vapor deposition or sputtering as the reflective film.

【0005】

Irradiating regeneration laser light (780 nm semiconductor laser light) from back surface of substrate of optical disc which it drew up in this way, with unevenness of pit each signal it is something which reading, information regeneration is done from change of the reflectivity.

But, as for this kind of CD or CDROM because record is not possible with read-only, undesirable that added signal type optical disc or it rewrites and is not possible magneto-optical disk or other compilation function it was.

【0006】

On one hand, chalcogenide compound, rare earth metal compound or cyanine compound or other organic dye etc which possess compilation function as recording layer those which such as Te designate are utilized added signal type optical disc or as magneto-optical disk.

しかしながら、これらの光ディスクは、基板面からの反射率が 30-40%である。

【0007】

このため、現在の CD の国際規格であるレッドブックに記載されている基板面からの反射率 70% 以上には到達しておらず、現状のまま広く普及している CD あるいは CD-ROM の再生装置により信号の再生を行なうことはできないという問題点がある。

このような問題点を解決するために、シアニン化合物等の記録層の上に金等の反射層を設けて、基板面反射率で 70%以上を確保して 780nm 半導体レーザー光で CD フォーマットあるいは CD-ROM フォーマット信号を記録し、CD または CD-ROM の再生装置で情報を読み出す光ディスクおよび方法が提案されている。

【0008】

しかしながら、一般にシアニン化合物は光安定性が悪いため、CD のような単板構成で直接太陽光にさらされるような使用条件下では、記録の信頼性に問題が生じる可能性がある。

そのため、シアニン化合物に代えて、化学的、物理的安定性の優れたフタロシアニン系化合物を記録膜材料に使用する試みが検討されている。

このフタロシアニン系化合物の場合には、熱的にも安定なため記録感度が低く、さらに吸収バンドが非常にシャープであるため、CD または CD-ROM ドライブのピックアップに搭載される半導体レーザーの発振波長の許容範囲(780~810nm 程度)で安定した光学特性(反射率および吸収)を得ることが困難であり、記録感度の波長依存性が大きく、汎用性のある追記型光ディスクになりにくいという問題点がある。

【0009】

従って、現状では安定性に優れ、さらに記録特性も良好な CD または CD-ROM 対応の追記型光ディスクは提供されていない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、化学的、物理的に安定でレーザー光線により高感度で記録、再生できる安価な特定のフタロシアニン系化合物を用いた光記録媒体を提供するものであり、CD 型光記録媒体につい

But, as for these optical disc, reflectivity from substrate surface is 30 - 40%.

【0007】

Because of this, we have not arrived in reflectivity 70 % or more from substrate surface which is stated in red book which is a international standard of present CD, as for doing regeneration of signal while it is a present state with regeneration device of the CD or CDROM which has spread widely there is a problem that it is not possible.

In order to solve this kind of problem, providing gold or other reflective layer on cyanine chemical combination or other recording layer, guaranteeing 70% or more with substrate surface reflectivity, it records CD format or CDROM format signal with 780 nm semiconductor laser light, optical disc and the method which read out information with regeneration device of CD or the CDROM are proposed.

【0008】

But, generally as for cyanine compound because photostability is bad, under the kind of use condition which directly is exposed to sunlight with veneer constitution like CD, there is a possibility which problem occurs in reliability of record.

Because of that, replacing to cyanine compound, attempt which uses the phthalocyanine type compound where chemical, physical stability is superior for recording film material is examined.

In case of this phthalocyanine type compound, even in thermal stability for sake of the recording sensitivity is low, because furthermore absorption band is sharp very, the optical property (reflectivity and absorption) which is stabilized with tolerance (780 - 810 nm extent) of excitation wavelength of the semiconductor laser which is installed in pick up of CD or CDROM drive is obtained, being difficult, wavelength dependency of recording sensitivity is large, There is a problem that is difficult to become added signal type optical disc which has the commodity.

【0009】

Therefore, in present state it is superior in stability, furthermore the satisfactory CD or added signal type optical disc of CDROM correspondence is not offered either recording characteristic.

【0010】

【Problems to be Solved by the Invention】

As for this invention, in chemical, physical in stability with laser beam being something which offers optical recording medium which uses inexpensive specific phthalocyanine type compound which recording and regeneration it is possible

ては従来の追記機能、編集機能を有するCDあるいはCD-ROMの持つ欠点を解決し、780~810nmの波長範囲で完全に記録再生が可能なレッドブック、オレンジブックに準拠した光ディスクを提供するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、鋭意検討を行なった結果、基板上に特定のフタロシアニン系化合物を含有する記録層を持つ光記録媒体が優れた種々の特性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

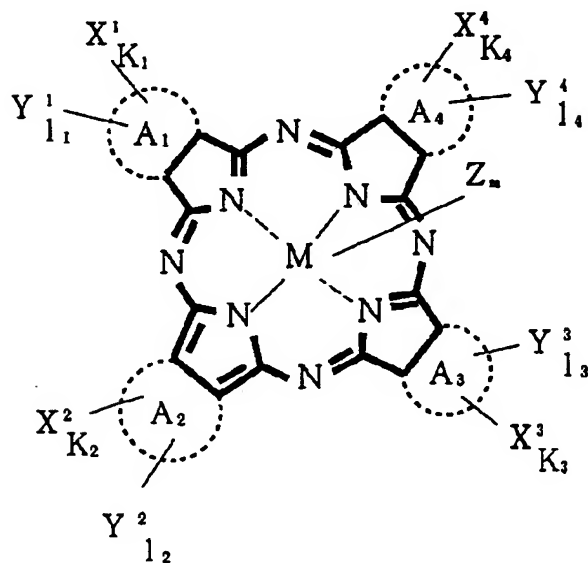
第一の発明は、下記一般式[1]で示されるフタロシアニン系化合物の少なくとも一種以上を記録層に含有してなることを特徴とする追記型の光記録媒体である。

【0012】

一般式[1]

【0013】

【化 2】



【0014】

【式中、環 A₁~A₄ はそれぞれ独立にベンゼン環、ナフタレン環を表わす。置換基 X¹~X⁴ は、

with high sensitivity, it solves deficiency which CD or CDROM which possesses conventional postscript function and compilation function concerning CD type optical recording medium has. It is something which offers optical disc which conforms to red book, orange book where is completely recording and reproduction possible with wavelength range of 780 - 810 nm.

【0011】

[Means to Solve the Problems]

this inventor result of doing diligent investigation, has various characteristic where optical recording medium which has recording layer which contains specific phthalocyanine type compound on substrate is superior, you discovered, this invention reached to completion.

It is a optical recording medium of added signal type where invention of first becomes and containing at least one kind of phthalocyanine type compound which is shown with the below-mentioned General Formula [1] in recording layer, makes feature.

【0012】

General Formula [1]

【0013】

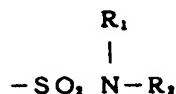
[Chemical Formula 2]

【0014】

[In Formula, ring A₁~A₄ displays benzene ring, naphthalene ring in respective independence. As for substituent X¹~X⁴, in

それぞれ独立に、]

[0015]



で示される基を表わす。

置換基 $Y^1 \sim Y^4$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいアリ-ル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリ-ルオキシ基、置換基を有してもよいアルキルチオ基、置換基を有してもよいアリ-ルチオ基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよい複素環残基、置換基を有してもよいポリエテル基、ニトロ基、シアノ基、カルボン酸基、アミノ基を表わす。

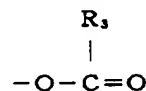
$K_1 \sim K_4$ は置換基 $X^1 \sim X^4$ の置換数でそれぞれ独立に 0-6 の整数を表わすが、すべてが同時に 0 になることはない。

$l_1 \sim l_4$ は置換基 $Y^1 \sim Y^4$ の置換数でそれぞれ独立に 0-6 の整数を表わす。

中心金属 M は、Si、Sn を表わす。

置換基 Z は、

[0016]



[0017]

を表わす。

m は置換基 Z の置換数で 1-2 の整数を表わす。

ここで R_1 、 R_2 は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいアリ-ル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリ-ルオキシ基、置換基を有してもよいアルキルチオ基、置換基を有してもよいアリ-ルチオ基、置換基を有してもよい

respective independence,]

[0015]

So group which is shown is displayed.

As for substituent $Y^1 \sim Y^4$, polyether group, nitro group, cyano group, carboxylic acid group, amino group which is possible to possess heterocycle residue, substituent which is possible to possess acyl group, substituent which is possible to possess aryl thio group, substituent which is possible to possess alkyl thio group, substituent which is possible to possess aryloxy group, substituent which is possible to possess alkoxy group, substituent which is possible to possess aralkyl group, substituent which is possible to possess aryl group, substituent which is possible to possess cycloalkyl group, substituent which is possible to possess alkyl group, substituent which is possible to independence to possess hydrogen atom, halogen atom, hydroxy group, substituent respectively is displayed.

$K_1 \sim K_4$ with substitution number of substituent $X^1 \sim X^4$ displays integer 0 - 6 in the respective independence, but there are not times when everything becomes simultaneously 0.

$l_1 \sim l_4$ with substitution number of substituent $Y^1 \sim Y^4$ displays integer 0 - 6 in the respective independence.

center metal M displays Si, Sn.

As for substituent Z,

[0016]

[0017]

You display.

m displays integer 1 - 2 with substitution number of substituent Z.

R_1 , R_2 displays polyether group, nitro group, cyano group, carboxylic acid group, amino group which is possible to possess heterocycle residue, substituent which is possible to possess acyl group, substituent which is possible to possess aryl thio group, substituent which is possible to possess alkyl thio group, substituent which is possible to possess aryloxy group, substituent which is possible to possess alkoxy group, substituent which is possible to

いアシル基、置換基を有してもよい複素環残基、置換基を有してもよいポリエーテル基、ニトロ基、シアノ基、カルボン酸基、アミノ基を表わす。

R₃ は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラキル基を表わす。

【0018】

第二の発明は、透明基板/記録層/反射層/保護層からなり、コンパクトディスクフォーマット信号またはコンパクトディスク-ROM フォーマット信号の記録を行なう追記型光ディスクにおいて、その記録層が上記一般式[1]で示されるフタロシアニン系化合物の少なくとも一種以上を記録層に含有してなることを特徴とするコンパクトディスク対応またはコンパクトディスク-ROM 対応の追記型光記録媒体である。

【0019】

本発明の記録層が、一般式[1]で示されるフタロシアニン系化合物の記録層により構成されることについては、まず第一の特徴として、一般式[1]で示されるフタロシアニン系化合物は、導入されたスルホンアミド基により、汎用の有機溶媒(例えばメタノールやエタノール)に高い溶解性を持つようになり、スピンコート法による記録層の作成が容易となる。

またスルホンアミド基の効果により吸収波長が長波長にシフトし、記録レーザーの発振波長域に吸収を有するようになり、適切な記録感度を与える位置に記録媒体の吸収を調整し、記録レーザーのエネルギーを有効に活用することができる。とともに、記録感度の波長依存性をも調整することができる。

【0020】

第二の特徴は、中心金属からフタロシアニンの分子平面の垂直方向に導入された置換基を有するアシル基(軸方向置換基、または軸配位子)の効果によって、さらに溶解性が増すとともに、フタロシアニン系化合物の分解温度が低温側に大きくシフトするため、これらのフタロシアニン系化合物を記録膜に用いた場合、記録感度が大幅に向上する。

また軸方向置換基の立体的、電気的な効果によって、記録膜上でフタロシアニン分子どうしの

possess aralkyl group、substituent which is possible to possess aryl group、substituent which is possible to possess cycloalkyl group、substituent which is possible to possess alkyl group、substituent which is possible to possess hydrogen atom、halogen atom、hydroxy group、substituent here.

R₃ displays aralkyl group which is possible to possess aryl group、substituent which is possible to possess alkyl group、substituent which is possible to possess substituent.

【0018】

It is a added signal type optical recording medium of compact disk correspondence or compact disk-ROM correspondencewhere second invention consists of transparent substrate/recording layer/reflective layer/protective layer, containing at least one kind of phthalocyanine type compound where recording layer is shown with above-mentioned General Formula [1] in added signal type optical disc which records compact disk format signal or compact disk-ROM format signal, in recording layer, becomes and makes feature.

【0019】

phthalocyanine type compound which is shown with General Formula, [1] as feature of first first concerning being constituted recording layer of this invention, by the recording layer of phthalocyanine type compound which is shown with General Formula [1], reaches point where it has high solubility in common organic solvent (for example methanol and ethanol) due to sulfonamide group which is introduced, compilation of recording layer becomes easy with spin coating method.

In addition as absorption wavelength shift does in long wavelength with effect of sulfonamide group, reaches point where it possesses absorption in excitation wavelength limits of record laser, can adjust absorption of recording medium the position which gives appropriate recording sensitivity, can utilize energy of therecord laser effectively, also wavelength dependency of recording sensitivity can be adjusted.

【0020】

As for second feature, as with effect of acyl group (shaft direction substituent、 or axial ligand) which possesses substituent which is introduced into perpendicular direction of molecule plane of phthalocyanine from center metal, furthermore solubility increases, in order for the decomposition temperature of phthalocyanine type compound to low temperature side to be large shift to do, when these phthalocyanine type compound are used for recording film, recording sensitivity improves greatly.

In addition in order with steric、 electrical effect of shaft direction substituent, to control the assembly of

会合を抑制するため、高い分子吸光係数を示すとともに、最大反射率を示す点が半導体レーザーの発振波長域に近づくため、例えばコンパクトディスク対応の追記型光ディスクとして用いる場合には、ディスクとしてオレンジブックの規格である 65%以上の反射率を確保することができる等の特徴を有する。

[0021]

本発明の一般式[1]で示されるフタロシアニン系化合物に導入される $Y^1 \sim Y^4$ を構成する原子および基の代表例としては、

置換基を持たない場合に相当する水素原子をはじめ、

ハロゲン原子としては、

塩素、臭素、ヨウ素、フッ素があり、置換基を有してもよいアルキル基としては、メチル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロプロピル基、2-メトキシエチル基、フタルイミドメチル基等を、置換基を有してもよいシクロアルキル基としては、シクロヘキシル基、シクロブチル基等を、置換基を有してもよいアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、p-ニトロフェニル基、p-tert-ブチルフェニル基、ペンタフルオロフェニル基等があり、置換基を有してもよいアラールキル基としてはベンジル基、フェニルエチル基等を、置換基を有してもよいアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリクロロエトキシ基、トリフルオロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、テトラフルオロプロポキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、ヘキサフルオロイソプロポキシ基、オクタフルオロペンタキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基等を、置換基を有してもよいアリールオキシ基としては、フェノキシ基、p-ニトロフェノキシ基、p-tert-ブチルフェノキシ基、フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェノキシ基、トリフルオロメチルフェノキシ基、ナフトキシ基等があり、置換基を有してもよいアルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、n-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基等を、置換基を有してもよいアリールチオ基としては、フェニルチオ基、p-ニトロフェニルチオ基、p-tert-ブチルフェニルチオ基、フルオロフェニルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、トリフルオロメチルチオフェニル基、ナフチルチオ基等があり、置換基を有してもよいアシル基としてはアセチル基、ト

phthalocyanine molecule on recording film, as high molecular light absorbance is shown, because point which shows maximum reflectivity gets near to excitation wavelength limit of semiconductor laser, when it uses as added signal type optical disc of for example compact disk correspondence, It possesses or other feature which can guarantee reflectivity of 65% or more which is a standard of orange book as disk.

[0021]

As representative example of atom and basis which form $Y^1 \sim Y^4$ which is introduced into phthalocyanine type compound which is shown with General Formula [1] of the this invention,

When it does not have substituent, hydrogen atom which is suitable beginning,

As halogen atom,

As alkyl group where there is a chlorine, bromine, iodine, fluorine, is phenyl group, naphthyl group, p-nitrophenyl group, p-tert-butyl phenyl group, pentafluorophenyl group etc the cyclohexyl group, cyclobutyl group etc, as aryl group which is possible to possess substituent methyl group, n-butyl group, t-butyl group, stearyl group, trichloromethyl group, trifluoromethyl group, trifluoroethyl group and tetrafluoropropyl group, 2-methoxyethyl group, phthalimide methyl group etc, as cycloalkyl group which is possible to possess substituent as alkyl group which is possible to possess substituent, is possible to possess substituent benzyl group, phenylethyl group etc, methylthio group, ethyl thio group, n-butyl thio group, t-butyl thio group, butyl thio group, octyl thio group etc, as aryl thio group which is possible to possess substituent is the phenoxy group, p-nitro phenoxy group, p-tert-butylphenoxy group, fluorophenoxy group, pentafluorophenoxy group, trifluoromethyl phenoxy group, naphthoxy group etc as aryloxy group which is possible to possess substituent as the alkoxy group which is possible to possess substituent, methoxy group, ethoxy group, n-butoxy group, t-butoxy group, trichloro methoxy group, trichloro ethoxy group, trifluoromethoxy group, trifluoro ethoxy group, tetrafluoro propoxy group, penta fluoro propoxy group, hexafluoro isopropoxy group, octafluoro pentoxy group, 2-ethylhexyloxy basis etc., phenylthio group, p-nitrophenyl thio basis and p-tert-butyl phenylthio group, fluorophenyl thio basis, As polyether group where there is a pentafluorophenyl thio basis and a trifluoromethyl thio phenyl group, naphthyl thio group, etc is pyridyl group, furyl group, thiazolyl group, piperazinyl group, morphoryl basis and triazinyl group etc acetyl group, trichloro acetyl group and trifluoroacetyl basis etc, as

リクロロアセチル基、トリフルオロアセチル基等を、置換基を有してもよい複素環残基としては、ピリジル基、フリル基、チアゾリル基、ピペラジニル基、モルホリル基、トリアジニル基等があり、置換基を有してもよいポリエーテル基としては、ジエチレングリコ-ルモノエチル基、トリエチレングリコ-ルモノブチル基等を、アミノ基としては、アミノ基、ジメチルアミノ基、モノブチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジエチルアミノプロピルアミノ基等がそれぞれ挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0022]

本発明の一般式[1]で示されるフタロシアニン系化合物に導入される R_1 、

R_2 を構成する原子および基の代表例としては、置換基を持たない場合に相当する水素原子をはじめ、

ハロゲン原子としては、

塩素、臭素、ヨウ素、フッ素があり、置換基を有してもよいアルキル基としては、メチル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロプロピル基、2-メトキシエチル基、フタルイミドメチル基等を、置換基を有してもよいシクロアルキル基としては、シクロヘキシル基、シクロブチル基等を、置換基を有してもよいアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、*p*-ニトロフェニル基、*p*-*tert*-ブチルフェニル基、ペンタフルオロフェニル基等があり、置換基を有してもよいアラルキル基としてはベンジル基、フェニルエチル基等を、置換基を有してもよいアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリクロロエトキシ基、トリフルオロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、テトラフルオロプロポキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、ヘキサフルオロイソプロポキシ基、オクタフルオロペンタキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基等を、置換基を有してもよいアリールオキシ基としては、フェノキシ基、*p*-ニトロフェノキシ基、*p*-*tert*-ブチルフェノキシ基、フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェノキシ基、トリフルオロメチルフェノキシ基、ナフトキシ基等があり、置換基を有してもよいアルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-ブチルチオ基、*tert*-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基等を、置換基を有してもよいアリールチオ基としては、フェニルチオ基、*p*-ニトロフェニルチオ基、*p*-*tert*-ブチルフェニルチオ基、フルオロフェニルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、トリフルオロメチルチオ

heterocycle residue which is possible to possess substituent as the acyl group which is possible to possess substituent, is possible to possess substituent, diethylene Glico - Lu mono ethyl group, triethylene Glico - Lu mono butyl group etc, As amino group, you can list amino group, dimethylamino group, mono butyl amino group, dibutyl amino group, diethyl aminopropyl amino group etc respectively, but it is not something which is limited in these.

[0022]

R_1 、 which is introduced into phthalocyanine type compound which is shown with the General Formula [1] of this invention

As representative example of atom and basis which form R_2 ,

When it does not have substituent, hydrogen atom which is suitable beginning,

As halogen atom,

As aralkyl group where there is a chlorine, bromine, iodine, fluorine, is phenyl group, naphthyl group, *p*-nitrophenyl group, *p*-*t*-butyl phenyl group, pentafluorophenyl group etc the cyclohexyl group, cyclobutyl group etc, as aryl group which is possible to possess substituent methyl group, *n*-butyl group, *t*-butyl basis, stearyl group, trichloromethyl group, trifluoromethyl group, trifluoroethyl basis and tetrafluoropropyl group, 2-methoxyethyl group, phthalimide methyl group etc, as cycloalkyl group which is possible to possess substituent as alkyl group which is possible to possess substituent, is possible to possess substituent benzyl group, phenylethyl group etc, methylthio group, ethyl thio group, *n*-butyl thio group, *t*- is possible to possess substituent as alkyl thio group which, butyl thio group, hexylthio group, octyl thio group etc, as aryl thio group which is possible to possess substituent is the phenoxy group, *p*-nitro phenoxy group, *p*-*t*-butylphenoxy group, fluorophenoxy group, pentafluorophenoxy group, trifluoromethyl phenoxy group, naphthoxy group etc as aryloxy group which is possible to possess substituent as the alkoxy group which is possible to possess substituent, methoxy group, ethoxy group, *n*-butoxy group, *t*-butoxy group, trichloro methoxy group, trichloro ethoxy group, trifluoromethoxy group, trifluoro ethoxy group, tetrafluoro propoxy group, penta fluoro propoxy group, hexafluoro isopropoxy group, octafluoro pentoxy group, 2-ethylhexyloxy basis etc., phenylthio group, *p*-nitrophenyl thio basis and *p*-*t*-butyl phenylthio group, fluorophenyl thio basis, As polyether group where there is a pentafluorophenyl thio basis and a trifluoromethyl thio phenyl group, naphthyl thio group, etc is pyridyl group, furyl group, thiazolyl group, piperazinyl group,

オフェニル基、ナフチルチオ基等があり、置換基を有してもよいアシル基としてはアセチル基、トリクロロアセチル基、トリフルオロアセチル基等を、置換基を有してもよい複素環残基としては、ピリジル基、フリル基、チアゾリル基、ピペラジニル基、モルホリル基、トリアジニル基等があり、置換基を有してもよいポリエーテル基としては、ジエチレングリコ-ルモノエチル基、トリエチレングリコ-ルモノブチル基等を、アミノ基としては、アミノ基、ジメチルアミノ基、モノブチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジエチルアミノプロピルアミノ基等がそれぞれ挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0023】

本発明の一般式[1]で示されるフタロシアニン系化合物に導入される R_3 を構成する原子および基の代表例としては、置換基を有してもよいアルキル基としては、メチル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロプロピル基、2-メトキシエチル基、フタルイミドメチル基等を、置換基を有してもよいアリル基としては、フェニル基、ナフチル基、p-ニトロフェニル基、p-tert-ブチルフェニル基、ペンタフルオロフェニル基等があり、置換基を有してもよいアラキル基としてはベンジル基、フェニルエチル基等がそれぞれ挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0024】

上記一般式[1]で示されるフタロシアニン系化合物は、例えば以下の方法により製造することができる。

【0025】

すなわち、下記一般式[2]で示される1,3-ジイミノイソインドリン化合物、あるいは、相当するフタル酸無水物類、フタルイミド類、またはフタロニトリル類と各種金属塩を出発原料として常法により、一般式[3]で示されるフタロシアニン系化合物を製造できる。

また置換基を持たないフタロシアニン系化合物に後から相当する置換基を導入したり、ある特定の置換基を持つフタロシアニン系化合物の化学的な置換基変換によっても得ることができる。

【0026】

一般式[2]

morphoryl basis and triazinyl group etc acetyl group, trichloro acetyl group and trifluoroacetyl basis etc, as heterocycle residue which is possible to possess substituent as the acyl group which is possible to possess substituent, is possible to possess substituent, diethylene Glico - Lu mono ethyl group, triethylene Glico - Lu mono butyl group etc, As amino group, you can list amino group, dimethylamino group, mono butyl amino group, dibutyl amino group, diethyl aminopropyl amino group etc respectively, but it is not something which is limited in these.

【0023】

There is a phenyl group, naphthyl group, p- nitrophenyl group, p- t- butyl phenyl group, pentafluorophenyl group etc methyl group, n- butyl group, t- as alkyl group which is possible to possess substituent as representative example of atom and basis which form R_3 which is introduced into phthalocyanine type compound which is shown with General Formula [1] of this invention, butyl basis, stearyl group, trichloromethyl group, trifluoromethyl group, trifluoroethyl basis and tetrafluoropropyl group, 2-methoxyethyl group, phthalimide methyl group etc, as aryl group which is possible to possess substituent, You can list benzyl group, phenylethyl group etc respectively, as aralkyl group which is possible to possess substituent, but it is not something which is limited in these.

【0024】

It can produce phthalocyanine type compound which is shown with above-mentioned General Formula [1], with method below for example .

【0025】

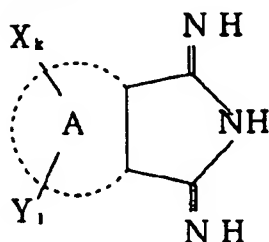
phthalocyanine type compound which is shown with General Formula [3] by conventional method 1 and 3 -diimino isoindoline where it is shown with namely, below-mentioned General Formula [2] chemical compound, or, phthalic acid anhydrous ones which are suitable, with phthalimide or phthalonitrile and various metal salt as starting material, can be produced.

In addition it can acquire even with chemical substituent conversion of phthalocyanine type compound which introduces substituent which is suitable to phthalocyanine type compound which does not have substituent from after, has a certain specific substituent.

【0026】

General Formula [2]

【化 3】



[Chemical Formula 3]

【0027】

[式中、環 A、X、Y、K、l はそれぞれ一般式[1]における環 $A_1 \sim A_4$ 、 $X^1 \sim X^4$ 、 $Y^1 \sim Y^4$ 、 $K_1 \sim K_4$ 、 $l_1 \sim l_4$ と同じ意味を表わす。]

[0027]

[In Formula, as for ring A、X、Y、K、l same meaning as ring $A_1 \sim A_4$ 、 $X^1 \sim X^4$ 、 $Y^1 \sim Y^4$ 、 $K_1 \sim K_4$ 、 $l_1 \sim l_4$ in therespective General Formula [1] is displayed.]

【0028】

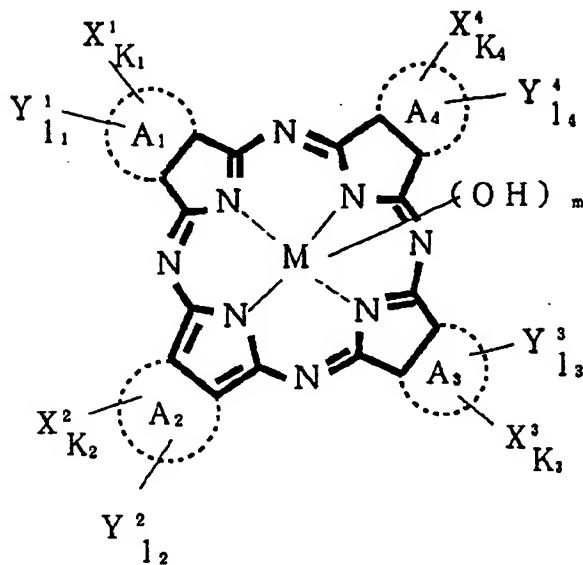
一般式[3]

【0028】

General Formula [3]

【化 4】

[Chemical Formula 4]



【0029】

[式中、環 $A_1 \sim A_4$ 、 $X^1 \sim X^4$ 、 $Y^1 \sim Y^4$ 、 $K_1 \sim K_4$ 、 $l_1 \sim l_4$ 、M、m はそれぞれ一般式[1]における環 $A_1 \sim A_4$ 、 $X^1 \sim X^4$ 、 $Y^1 \sim Y^4$ 、 $K_1 \sim K_4$ 、 $l_1 \sim l_4$ 、M、m と同じ意味を表わす。]

[0029]

[In Formula, as for ring $A_1 \sim A_4$ 、 $X^1 \sim X^4$ 、 $Y^1 \sim Y^4$ 、 $K_1 \sim K_4$ 、 $l_1 \sim l_4$ 、M、m same meaning as ring $A_1 \sim A_4$ 、 $X^1 \sim X^4$ 、 $Y^1 \sim Y^4$ 、 $K_1 \sim K_4$ 、 $l_1 \sim l_4$ 、M、m in therespective General Formula [1] is displayed.]

【0030】

次に、得られた一般式[3]で示されるフタロシアニン系化合物に、種々のアシル化剤を反応させることにより、一般式[1]で示されるフタロシアニ

【0030】

Next, in phthalocyanine type compound which is shown with General Formula [3] which is acquired, phthalocyanine type compound which is shown various acylation agent with

ン系化合物を製造することができる。

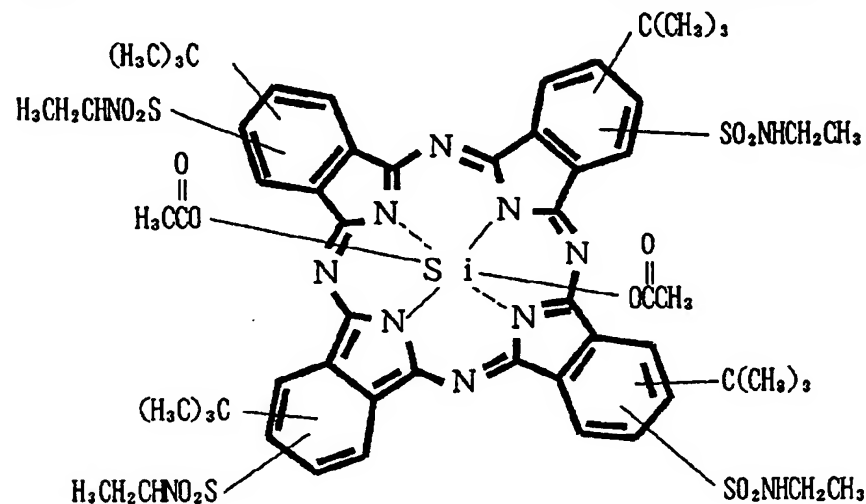
【0031】

本発明で使用される一般式[1]で示されるフタロシアニン系化合物の代表的な例として下記に示すフタロシアニン系化合物(a)-(j)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0032】

フタロシアニン系化合物(a)

【化 5】



【0033】

フタロシアニン系化合物(b)

【化 6】

General Formula [1] by reacting, can be produced.

【0031】

phthalocyanine type compound which is shown on description below as representative example of the phthalocyanine type compound which is shown with General Formula [1] which is used with this invention (a) - you can list (j) etc, but it is not something which is limited in these.

【0032】

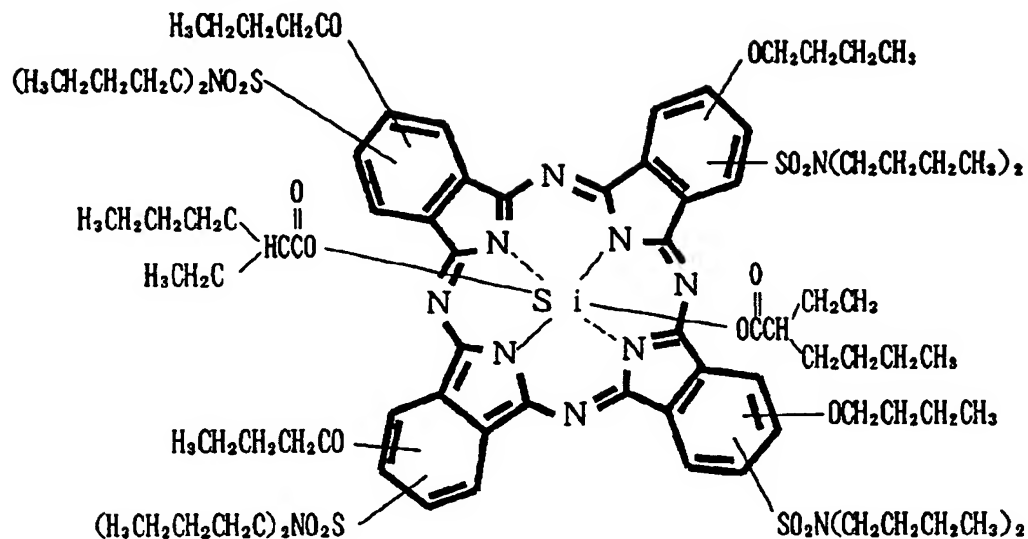
phthalocyanine type compound (a)

【Chemical Formula 5】

【0033】

phthalocyanine type compound (b)

【Chemical Formula 6】



[0034]

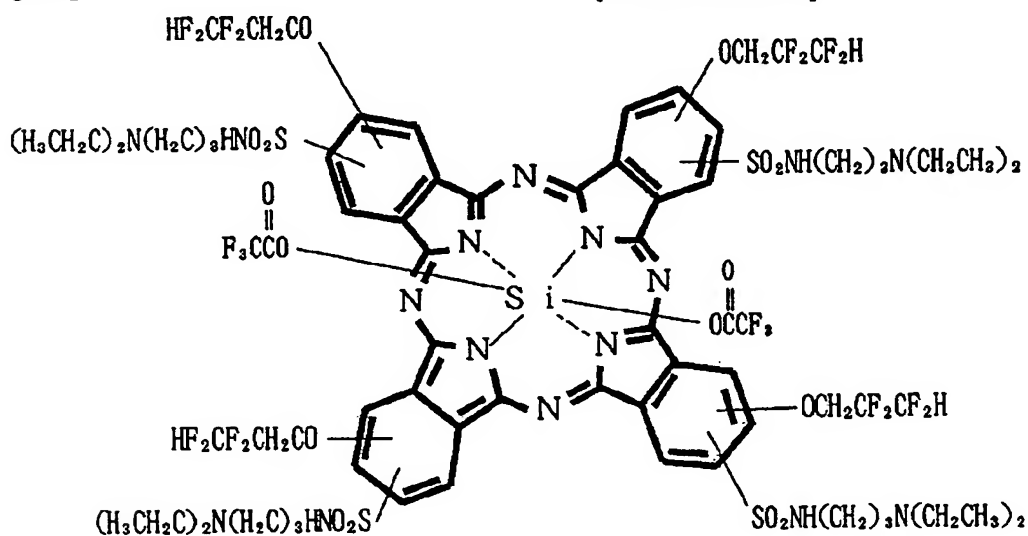
フタロシアニン系化合物(c)

【化 7】

[0034]

phthalocyanine type compound (c)

[Chemical Formula 7]



[0035]

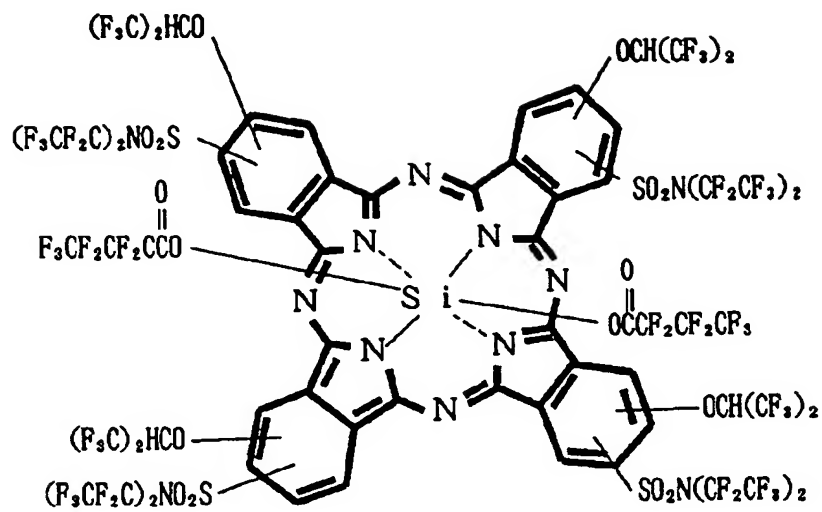
フタロシアニン系化合物(d)

【化 8】

[0035]

phthalocyanine type compound (d)

[Chemical Formula 8]



[0036]

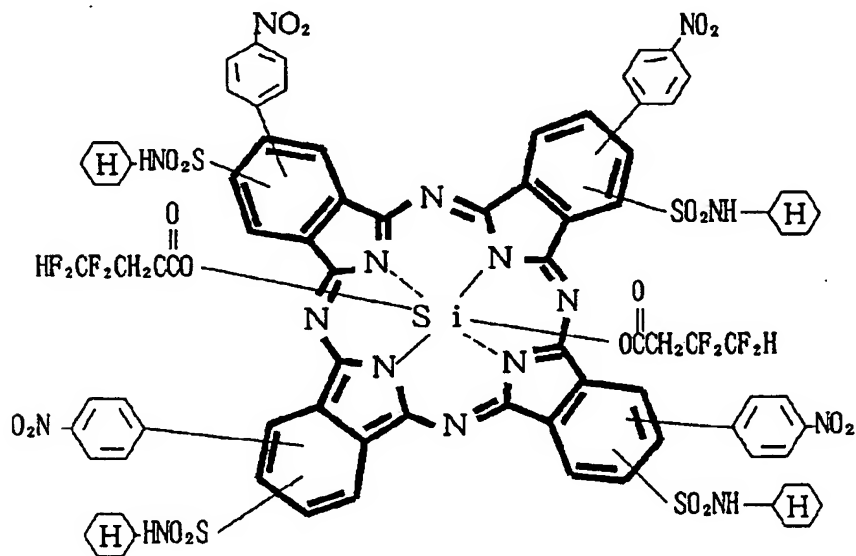
フタロシアニン系化合物(e)

[化 9]

[0036]

phthalocyanine type compound (e)

[Chemical Formula 9]



[0037]

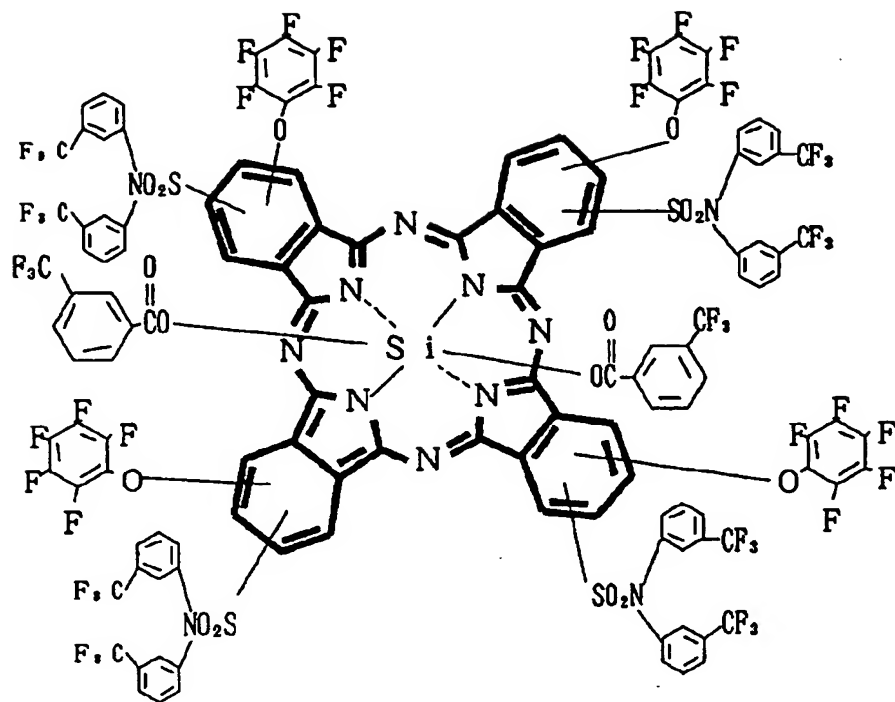
フタロシアニン系化合物(f)

[化 10]

[0037]

phthalocyanine type compound (f)

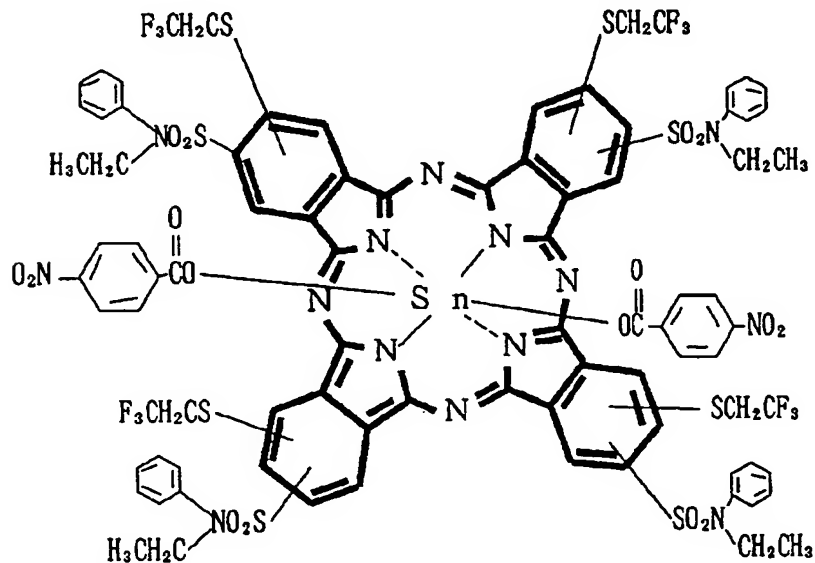
[Chemical Formula 10]



[0038]

フタロシアニン系化合物(g)

[化 11]



[0038]

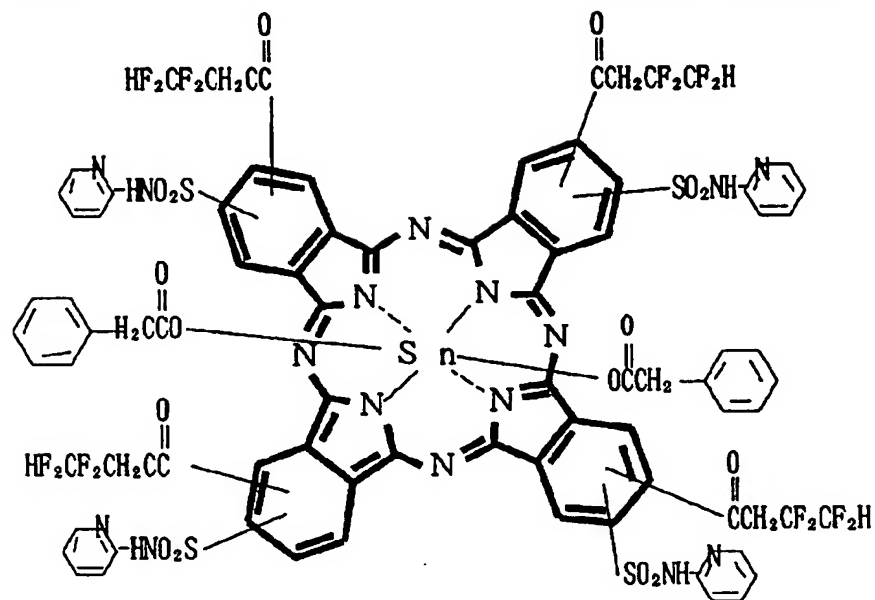
phthalocyanine type compound (g)

[Chemical Formula 11]

[0039]

フタロシアニン系化合物(h)

【化 12】



[0039]

phthalocyanine type compound (h)

[Chemical Formula 12]

[0040]

フタロシアニン系化合物(i)

【化 13】

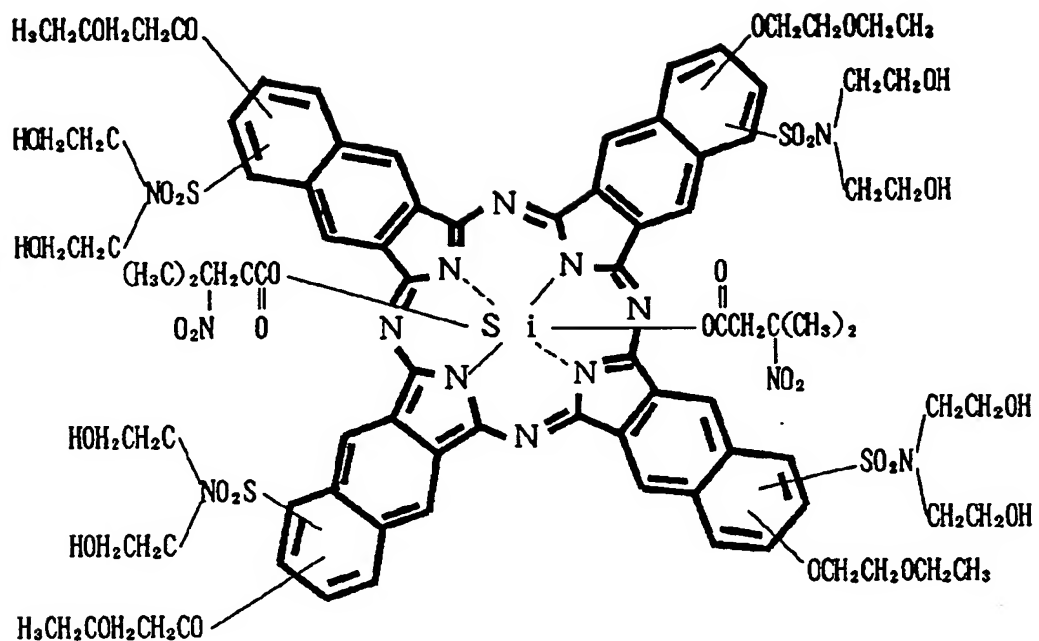
[0040]

phthalocyanine type compound (i)

[Chemical Formula 13]

JP1993177949A

1993-7-20



【0041】

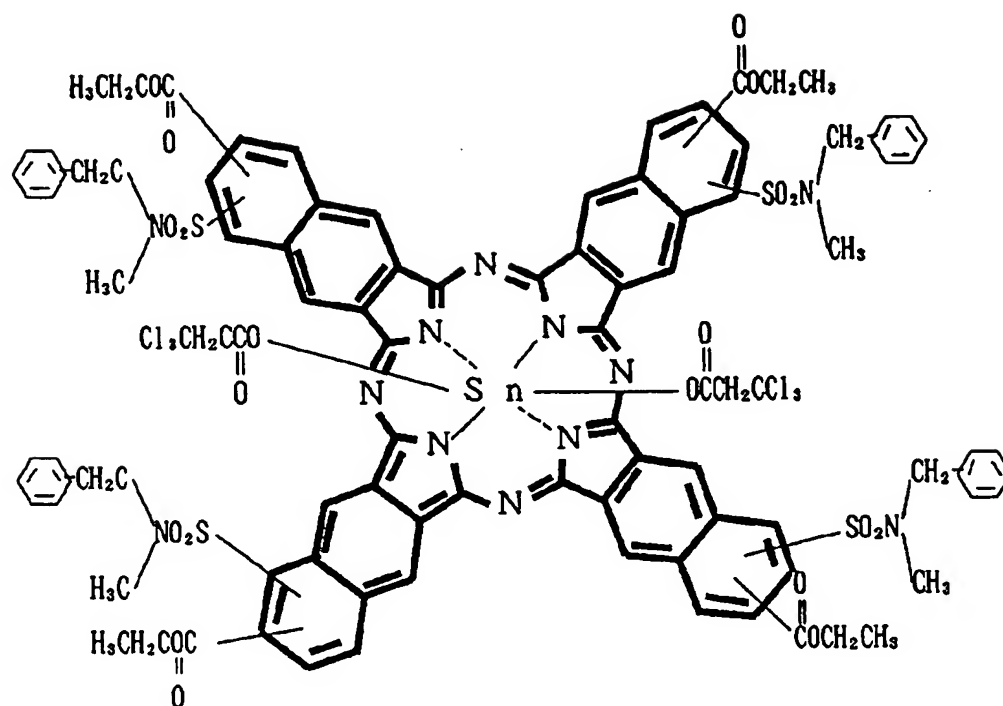
フタロシアニン系化合物(j)

【化 14】

[0041]

phthalocyanine type compound (j)

[Chemical Formula 14]



【0042】

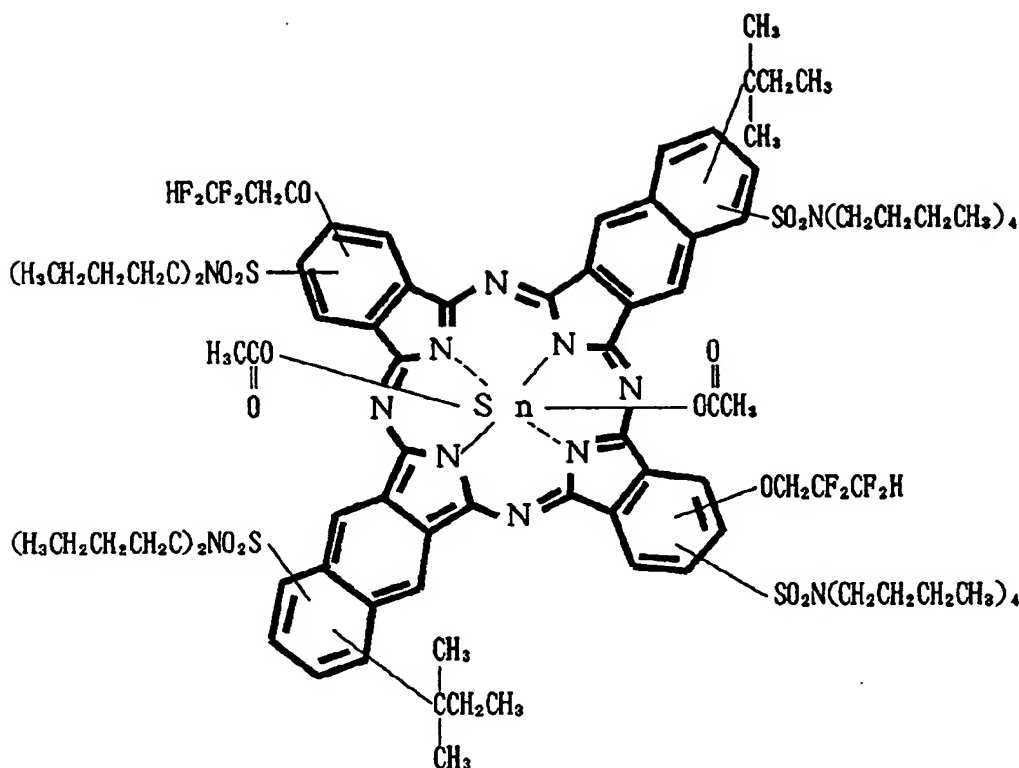
フタロシアニン系化合物(k)

【化 15】

[0042]

phthalocyanine type compound (k)

[Chemical Formula 15]



[0043]

本発明における一般式[1]で示されるフタロシアニン系化合物を用いた記録膜には、記録膜の耐光性、耐環境性等の安定性、繰り返し再生の安定性をさらに向上させる目的で、酸素クエンチャ、紫外線吸収剤等の添加剤を加えてもよい。

[0044]

本発明において用いられる透明基板としては、信号の書き込みや読み出しを行なうために光の透過率が好ましくは 85%以上であり、かつ光学異方性の小さいものが望ましい。

例えば、ガラスまたはアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリビニルエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂(例えばポリ4-メチルペンテン等)、ポリエーテルスルホン樹脂等の熱可塑性樹脂やエポキシ樹脂、アリル樹脂等の熱硬化性樹脂を用いた基板が挙げられる。

これらの中で、成型のしやすさ、案内溝やアドレス信号等の付与のしやすさなどから前記した熱

[0043]

stability of light resistance, environmental resistance or other stability, repetitive playback of recording film furthermore with objective which improves, including oxygen quencher, ultraviolet absorber or other additive it is good to recording film which uses the phthalocyanine type compound which is shown with General Formula [1] in this invention.

[0044]

Regarding to this invention, transmittance of light being preferably 85 % or more writing of signal and in order to do reading as transparent substrate which is used, those where at same time optical anisotropy is small are desirable.

for example glass or acrylic resin, polycarbonate resin, polyester resin, polyamide resin, vinyl chloride resin, poly vinyl ester resin, polystyrene resin, polyolefin resin (for example poly 4- methylpentene etc), you can list substrate which uses polyether sulfone resin or other thermoplastic resin and epoxy resin, allyl resin or other thermosetting resin.

Among these, before thermoplastic resin which was inscribed is desirable from ease, guide groove of molding and ease etc

可塑性樹脂が好ましい。

【0045】

本発明においては、これらの透明基板の厚さは特に制限がなく、板状でもフィルム状でもよい。

またその形状は円形やカード状でもよく、その大きさには特に制限はない。

つまり一般の光ディスクという円盤状のものに限定されるものではなく、光カードやテープ状あるいはシート状の記録媒体でもよい。

また本発明の透明基板には、記録および読み出しの際の位置制御のための案内溝やアドレス信号や各種マーク等のプレフォーマット用の凹凸を通常有しているが、これらの凹凸は前記したような熱可塑性樹脂を成形(射出成形、圧縮成形)する際にスタンパ-などを用いて付与する方法が好ましいが、フォトリソグラフィ樹脂を用いるいわゆる 2P 法によっても行なうことができる。

【0046】

本発明の案内溝の形状については特に制限はなく、短形、台形、U 字形であってもよい。

また案内溝の寸法については、記録膜材料の種類および組合せ等により最適値はそれぞれ異なるが、平均溝幅(溝深さの 1/2 の位置の幅)が 0.3~0.6 ミクロン、また溝深さが 800~1200 オングストロームの範囲が好ましい。

【0047】

本発明の光記録媒体において、フタロシアニン系化合物を含有する記録層を透明基板上に形成するには、ドライプロセス、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法によっても可能であるが、ウェットプロセス、例えば、スピンコート法、ディップ法、スプレ-法、ロールコート法あるいは LB(ラングミュア-プロジェクト)法によっても可能である。

本発明の光記録媒体は、汎用の有機溶媒、例えば、アルコール系、ケトン系、セロソルブ系、ハロゲン化炭化水素系、フロン系溶媒等に溶解するため、生産性および記録層の均一性からスピンコート法により形成する方法が好ましい。

【0048】

このように、いわゆる塗布法で形成する場合には、必要に応じて高分子バインダーを加えてもよい。

of address signal or other grant.

【0045】

Regarding to this invention, thickness of these transparent substrate is not especially restriction, with platelet and is good with film.

In addition shape is good even with round, and card is not especially restriction in size .

In other words it is not something which is limited in those of the disk shape, general optical disc, optical card and it is good tape or sheet even with recording medium.

In addition, case of record and reading it has usually possessed unevenness for guide groove and address signal and various mark or other preformat for positional control in transparent substrate of this invention, but as for these unevenness but before kind of thermoplastic resin which was inscribed method which is granted making use of stamper etc is desirable at time of (injection molding, compression molding) which forms, is done even with so-called 2P method which uses photopolymer resin, it is possible .

【0046】

Concerning shape of guide groove of this invention there is not especially restriction, short, is good even with trapezoid, 'U' shape .

In addition concerning dimension of guide groove, optimum value differs respectively, depending upon types and combination etc of the recording film material, but even slot width (width of position of 1/2 of groove depth) 0.3 - 0.6 micron, and groove depth range of 800 - 1200 Angstrom are desirable.

【0047】

In optical recording medium of this invention, recording layer which contains phthalocyanine type compound is formed on transparent substrate, and it is possible with dry process, for example vacuum vapor deposition method, sputtering method, but it is possible with wet process, for example spin coating method, dip method, spray method, roll coating method or LB (Langmuir Blodgett) method.

As for optical recording medium of this invention, in order to melt in common organic solvent, for example alcohol, ketone, cellosolve type, halogenated hydrocarbon, freon type solvent etc, the method which is formed from uniformity of productivity and recording layer with spin coating method is desirable.

【0048】

This way, when it forms with so-called painting method, including according to need polymer binder it is good.

い。

高分子バインダ-としてはアクリル樹脂、ポリカーボネ-ト樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ニトロセルロ-ス、フェノ-ル樹脂などが挙げられるがこれらに限られるものではない。

高分子バインダ-の混合比としては特に制限はないが、フタロシアニン系化合物に対して 30 重量%以下が好ましい。

【0049】

記録層の最適厚みは、記録材料の種類および組合せにより異なるため特に制限はなく、500~3000 オングストロ-ムが好ましく、さらに1000~2500 オングストロ-ムが最適範囲である。

【0050】

透明基板/記録層/反射層/保護層からなるコンパクトディスク対応またはコンパクトディスク-ROM 対応の追記型光記録媒体の場合には、反射膜素材としては、金、銀、銅、白金、アルミニウム、コバルト、スズ等の金属およびこれらを主成分とした合金、MgO、ZnO、SnO 等の金属酸化物、SiN₄、AlN、TiN 等の窒化物等が挙げられるが、絶対反射率が高く安定性に優れている点から金が最適である。

このように、反射層素材としては金が最適であるが、金は高価であるため、安価な追記型光ディスクを得ることが困難となる問題点がある。

この問題点を解決する目的で、金の厚みを最小限に小さくし、不足分を他の金属、金属酸化物(例えば、アルミニウム、銀、ZnO 等)で補うような積層膜を反射膜に用いることも可能である。

なお、この場合、絶対反射率を金単独とほぼ同等にするためには、積層する下層(記録層に接する層)の金の膜みは最低 200 オングストロ-ム以上必要であり、反射層の厚みは 800~2500 オングストロ-ムが最適である。

また場合によっては有機系の高反射膜を使用することもできる。

このような反射層の成膜方法としては、ドライプロセス例えば真空蒸着法、スパッタリング法が最も好ましいが、これに限られるものではない。

You can list acrylic resin, polycarbonate resin, polyester resin, polyamide resin, vinyl chloride resin, vinyl acetate resin, nitrocellulose, phenolic resin etc, as polymer binder but it is not something which is limited to these.

As proportion of polymer binder there is not especially restriction. 30 weight % or less are desirable vis-a-vis phthalocyanine type compound.

【0049】

As for optimum thickness of recording layer, because it differs depending upon the types and combination of recording material there is not especially restriction, 500 - 3000 Angstrom are desirable, furthermore 1000 - 2500 Angstrom are optimum range.

【0050】

In case of added signal type optical recording medium of compact disk correspondence or compact disk-ROM correspondence which consists of transparent substrate/recording layer/reflective layer/protective layer, you can list gold, silver, copper, platinum, aluminum, cobalt, tin or other metal and alloy, MgO, ZnO, SnO or other metal oxide, SiN₄, AlN, TiN or other nitride etc which designates these as main component, as reflective film material, but gold is optimum from point where absolute reflectivity is superior highly in stability.

This way, gold is optimum as reflective layer material, but there is a problem where gold because it is a expensive, obtains inexpensive added signal type optical disc and becomes difficult.

Also it is possible to use kind of laminated film which with objective which solves this problem, makes thickness of gold small in the minimum, supplies deficient fraction with other metal, metal oxide (for example aluminum, silver, ZnO etc) for reflective film.

Furthermore, in this case, in order absolute reflectivity to make almost equal to gold alone, as for film seeing of gold of bottom layer (Layer which touches to recording layer) which is laminated being minimum 200 Angstroms or more necessary, thickness of the reflective layer 800 - 2500 Angstrom is optimum.

In addition when depending, it can also use high reflectivity film of organic type.

As film formation method of this kind of reflective layer, dry process for example vacuum vapor deposition method, sputtering method is most desirable, but it is not something which is limited to this.

反射層の最適厚みについては、特に制限はないが 400~1300 オングストロームの範囲が好ましい。

[0051]

さらに反射層の上より、ディスクの化学的劣化(例えば酸化、吸水等)および物理的劣化(傷、けずれ等)を防ぐ目的でディスクを保護するための保護層を設ける。

保護層用の材料としては、紫外線硬化型樹脂を用いて、スピンコートにより塗布し、紫外線照射により硬化させる方法が好ましいがこれに限られるものではない。

保護層の最適な厚みについては、薄い場合には、保護の効果が低下し、厚い場合には樹脂の硬化時の収縮によりディスクのそり等の機械特性の悪化の原因になるため、2~20 ミクロンの範囲で形成することが好ましい。

[0052]

ディスク形態は、記録後 CD あるいは CD-ROM として機能する必要があるため、CD あるいは CD-ROM の規格(レッドブック)および R-CD の規格(オレンジブック)に準拠していることが好ましい。

[0053]

【実施例】

以下の実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限られるものではない。

はじめに、本発明で使用するフタロシアニン系化合物の製造法について説明する。

[0054]

製造例 1: フタロシアニン系化合物(a)の製造

o-ジクロロベンゼン 50 部、トリ-n-ブチルアミン 25 部に、インドリン化合物(a)7.8 部および四塩化ケイ素 5.0 部を加え、160~170 deg C で 3 時間加熱攪拌後、冷却し、5%塩酸水 1000 部で希釈、析出した沈澱をメタノール/水(3/1)混合溶液で洗浄乾燥して緑色の粉末 6.0 部を得た。

この粉末を濃硫酸 300 部に溶解し、3 時間室温で攪拌した後、氷水 6000 部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗、乾燥して青緑色の粉末 5.5 部

Concerning optimum thickness of reflective layer, there is not especially restriction, but range of 400 - 1300 Angstrom is desirable.

[0051]

Furthermore from on reflective layer, chemical deterioration of disk (for example oxidation, absorbing water etc) and protective layer in order to protect disk with objective which prevents physical deterioration (Scar, such as shave) is provided.

As material for protective layer, coating fabric it does making use of ultraviolet curing type resin, with spin coating, method which is hardened with ultraviolet light illumination is desirable, but it is not something which is limited to this.

Concerning optimum thickness of protective layer, when it is thin, effect of protection decreases, when it is thick, because it becomes cause of deterioration of warpage or other mechanical property of disk depending upon the contraction when hardening resin, forms in range of 2 - 20 micron is desirable.

[0052]

disk shape condition because it is necessary to function as postrecording CD or CDROM, standard of CD or CDROM (red book) and is conformed to standard (orange book) of R-CD, it is desirable.

[0053]

【Working Example(s)】

this invention is explained concretely with Working Example below, but this invention is not something which is limited to Working Example below.

You explain to beginning, concerning production method of phthalocyanine type compound which is used with this invention.

[0054]

Production of Production Example 1: phthalocyanine type compound (a)

In o-dichlorobenzene 50 part, tri-n-butylamine 25 part, 3 hours heat and stir later, it cooled with 160 - 170 deg C indoline chemical compound (a) including 7.8 part and tetrachlorosilane 5.0 part, with 5% hydrochloric acid 1000 part it diluted and precipitation which precipitated washing drying with methanol/water (3 / 1) mixed solution, it acquired powder 6.0 part of the green color.

It melted this powder in concentrated sulfuric acid 300 part, after agitating with 3 hours room temperature, it filled to ice water 6000 part and it filtered precipitation

を得た。

この粉末は FD-MS 分析の結果、ジヒドロキシシリコンフタロシアニンであることが確認された。

【0055】

上記で得られたジヒドロキシシリコンフタロシアニン 5.5 部をクロロスルホン酸 80 部に溶解し、100 deg C で 3 時間加熱攪拌後、氷水 3000 部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗後、乾燥させないままメタノール 100 部で希釈、十分に分散させた後、エチルアミン 30 部を加え、60~70 deg C で 5 時間加熱攪拌後、冷却し、水 3000 部に注入、ろ過、水洗、乾燥して一般式[3]に相当するスルホンアミド基を有するジヒドロキシシリコンフタロシアニン 4.8 部を得た。

【0056】

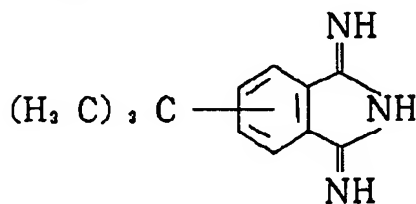
上記で得られたジヒドロキシシリコンフタロシアニン 4.8 部をピリジン 300 部に攪拌溶解した後、塩化アセチル 48 部を加え、120 deg C で 3 時間加熱攪拌した。

冷却後、反応液を 5%塩酸水 3000 部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗した後、メタノール/水 (3/1)混合溶液で洗浄、乾燥して緑色の粉末のフタロシアニン系化合物(a)5.0 部を得た。

【0057】

インドリン化合物(a)

【化 16】



【0058】

製造例 2:フタロシアニン系化合物(b)の製造

o-ジクロロベンゼン 50 部、トリ-n-ブチルアミン 25 部に、インドリン化合物(b)7.8 部および四塩化ケイ素 5.0 部を加え、160~170 deg C で 3 時間加熱攪拌後、冷却し、5%塩酸水 1000 部で希釈、析出した沈澱をメタノール/水(3/1)混合溶液で洗浄乾燥して緑色の粉末 5.8 部を得た。

which precipitated, water wash, dried and acquired powder 5.5 part of the blue green color.

This powder result of FD-MS analysis, is dihydroxy silicon phthalocyanine, it was verified.

【0055】

To melt dihydroxy silicon phthalocyanine 5.5 part which is acquired at description above in chlorosulfonic acid 80 parts, with 100 deg C 3 hours heat and stir later, it filled to ice water 3000 part and to filter the precipitation which precipitated, after water wash, without drying dilute with methanol 100 parts, in fully after dispersing, 5 hours heat and stir later, cool with 60 - 70 deg C including ethylamine 30 part, to fill to water 3,000 part, filtration, water wash, drying, it acquired dihydroxy silicon phthalocyanine 4.8 part which possesses sulfonamide group which is suitable to General Formula [3].

【0056】

3 hours heat and stir it did with 120 deg C dihydroxy silicon phthalocyanine 4.8 part which is acquired at description above after agitating melting in pyridine 300 part, including the acetyl chloride 48 part.

After cooling, filtering precipitation which reaction mixture it filled to 5% hydrochloric acid 3000 part and precipitated, water wash after doing, with methanol/water (3 / 1) mixed solution washing and drying phthalocyanine type compound of powder of green color (a) it acquired 5.0 part.

【0057】

indoline chemical compound (a)

【Chemical Formula 16】

【0058】

Production of Production Example 2: phthalocyanine type compound (b)

In o-dichlorobenzene 50 part, tri-n-butylamine 25 part, 3 hours heat and stir later, it cooled with 160 - 170 deg C indoline chemical compound (b) including 7.8 part and tetrachlorosilane 5.0 part, with 5% hydrochloric acid 1000 part it diluted and precipitation which precipitated washing drying with methanol/water (3 / 1) mixed solution, it acquired powder 5.8 part of the green color.

この粉末を濃硫酸 300 部に溶解し、3 時間室温で攪拌した後、氷水 6000 部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗、乾燥して青緑色の粉末 5.0 部を得た。

この粉末は FD-MS 分析の結果、ジヒドロキシシリコンフタロシアニンであることが確認された。

【0059】

上記で得られたジヒドロキシシリコンフタロシアニン 5.0 部をクロロスルホン酸 80 部に溶解し、100 deg C で 3 時間加熱攪拌後、氷水 3000 部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗後、乾燥させないままメタノール 100 部で希釈、十分に分散させた後、ジ-n-ブチルアミン 30 部を加え、60~70 deg C で 5 時間加熱攪拌後、冷却し、水 3000 部に注入、ろ過、水洗、乾燥して一般式[3]に相当するスルホンアミド基を有するジヒドロキシシリコンフタロシアニン 4.5 部を得た。

【0060】

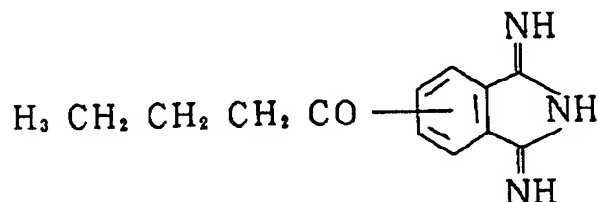
上記で得られたジヒドロキシシリコンフタロシアニン 4.5 部をピリジン 300 部に攪拌溶解した後、2-エチルヘキサン酸クロリド 45 部を加え、120 deg C で 3 時間加熱攪拌した。

冷却後、反応液を 5%塩酸水 3000 部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗した後、メタノール/水 (3/1)混合溶液で洗浄、乾燥して緑色の粉末のフタロシアニン系化合物(b)4.0 部を得た。

【0061】

インドリン化合物(b)

【化 17】



【0062】

製造例 3:フタロシアニン系化合物(c)の製造

o-ジクロロベンゼン 50 部、トリ-n-ブチルアミン 25 部に、インドリン化合物(c)7.8 部および四塩化ケ

powder 5.8 part of the green color.

It melted this powder in concentrated sulfuric acid 300 part, after agitating with 3 hours room temperature, it filled to ice water 6000 part and it filtered precipitation which precipitated, water wash, dried and acquired powder 5.0 part of the blue green color.

This powder result of FD-MS analysis, is dihydroxy silicon phthalocyanine, it was verified.

【0059】

To melt dihydroxy silicon phthalocyanine 5.0 part which is acquired at description above in chlorosulfonic acid 80 parts, with 100 deg C 3 hours heat and stir later, it filled to ice water 3000 part and to filter the precipitation which precipitated, after water wash, without drying dilute with methanol 100 parts, in fully after dispersing, 5 hours heat and stir later, cool with 60 - 70 deg C including di-n-butylamine 30 part, to fill to water 3,000 part, filtration, water wash, drying, it acquired dihydroxy silicon phthalocyanine 4.5 part which possesses sulfonamide group which is suitable to General Formula [3].

【0060】

3 hours heat and stir it did with 120 deg C dihydroxy silicon phthalocyanine 4.5 part which is acquired at description above after agitating melting in pyridine 300 part, 2-ethyl hexanoic acid including chloride 45 part.

After cooling, filtering precipitation which reaction mixture it filled to 5% hydrochloric acid 3000 part and precipitated, water wash after doing, with methanol/water (3 / 1) mixed solution washing and drying phthalocyanine type compound of powder of green color (b) it acquired 4.0 part.

【0061】

indoline chemical compound (b)

【Chemical Formula 17】

【0062】

Production of Production Example 3: phthalocyanine type compound (c)

In o-dichlorobenzene 50 part, tri-n-butylamine 25 part, 3 hours heat and stir later, it cooled with 160 - 170 deg C

イ素 5.0 部を加え、160~170 deg C で 3 時間加熱攪拌後、冷却し、5%塩酸水 1000 部で希釈、析出した沈澱をメタノール/水(3/1)混合溶液で洗浄乾燥して緑色の粉末 6.5 部を得た。

この粉末を濃硫酸 300 部に溶解し、3 時間室温で攪拌した後、氷水 6000 部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗、乾燥して青緑色の粉末 6.3 部を得た。

この粉末は FD-MS 分析の結果、ジヒドロキシシリコンフタロシアニンであることが確認された。

【0063】

上記で得られたジヒドロキシシリコンフタロシアニン 6.3 部をクロルスルホン酸 80 部に溶解し、100 deg C で 3 時間加熱攪拌後、氷水 3000 部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗後、乾燥させないままメタノール 100 部で希釈、十分に分散させた後、ジエチルアミノプロピルアミン 30 部を加え、60~70 deg C で 5 時間加熱攪拌後、冷却し、水 3000 部に注入、ろ過、水洗、乾燥して一般式 [3]に相当するスルホンアミド基を有するジヒドロキシシリコンフタロシアニン 5.8 部を得た。

【0064】

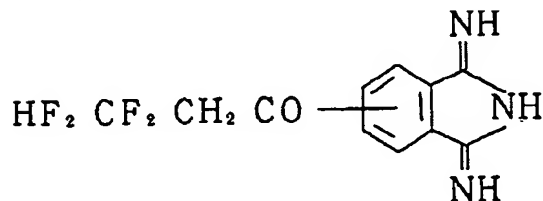
上記で得られたジヒドロキシシリコンフタロシアニン 5.8 部をピリジン 300 部、トリ-n-ブチルアミン 40 部に攪拌溶解した後、無水トリフルオロ酢酸 58 部を加え、120 deg C で 3 時間加熱攪拌した。

冷却後、反応液を 5%塩酸水 3000 部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗した後、メタノール/水(3/1)混合溶液で洗浄、乾燥して緑色の粉末のフタロシアニン系化合物(c)5.2 部を得た。

【0065】

インドリン化合物(c)

【化 18】



indoline chemical compound (c) including 7.8 part and tetrachlorosilane 5.0 part, with 5% hydrochloric acid 1000 part it diluted and precipitation which precipitated washing drying with methanol/water (3 / 1) mixed solution, it acquired powder 6.5 part of the green color.

It melted this powder in concentrated sulfuric acid 300 part, after agitating with 3 hours room temperature, it filled to ice water 6000 part and it filtered precipitation which precipitated, water wash, dried and acquired powder 6.3 part of the blue green color.

This powder result of FD-MS analysis, is dihydroxy silicon phthalocyanine, it was verified.

【0063】

To melt dihydroxy silicon phthalocyanine 6.3 part which is acquired at description above in chlorosulfonic acid 80 parts, with 100 deg C 3 hours heat and stir later, it filled to ice water 3000 part and to filter the precipitation which precipitated, after water wash, without drying dilute with methanol 100 parts, in fully after dispersing, 5 hours heat and stir later, cool with 60 - 70 deg C including diethyl aminopropyl amine 30 part, to fill to water 3,000 part, filtration, water wash, drying, it acquired dihydroxy silicon phthalocyanine 5.8 part which possesses sulfonamide group which is suitable to General Formula [3].

【0064】

3 hours heat and stir it did with 120 deg C dihydroxy silicon phthalocyanine 5.8 part which is acquired at description above after agitating melting in pyridine 300 part, tri-n-butylamine 40 part, including the trifluoroacetic anhydride 58 part.

After cooling, filtering precipitation which reaction mixture it filled to 5% hydrochloric acid 3000 part and precipitated, water wash after doing, with methanol/water (3 / 1) mixed solution washing and drying phthalocyanine type compound of powder of green color (c) it acquired 5.2 part.

【0065】

indoline chemical compound (c)

【Chemical Formula 18】

【0066】

製造例 4: フタロシアニン系化合物(d)の製造

o-ジクロロベンゼン 50 部、トリ-n-ブチルアミン 25 部に、インドリン化合物(d)7.8 部および四塩化ケイ素 5.0 部を加え、160~170 deg C で 3 時間加熱攪拌後、冷却し、5%塩酸水 1000 部で希釈、析出した沈澱をメタノール/水(3/1)混合溶液で洗浄乾燥して緑色の粉末 4.8 部を得た。

この粉末を濃硫酸 300 部に溶解し、3 時間室温で攪拌した後、氷水 6000 部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗、乾燥して青緑色の粉末 4.6 部を得た。

この粉末は FD-MS 分析の結果、ジヒドロキシシリコンフタロシアニンであることが確認された。

【0067】

上記で得られたジヒドロキシシリコンフタロシアニン 4.6 部をクロスルホン酸 80 部に溶解し、100 deg C で 3 時間加熱攪拌後、氷水 3000 部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗後、乾燥させないままメタノール 100 部で希釈、十分に分散させた後、ジ(ペンタフルオロエチル)アミン 30 部を加え、60~70 deg C で 5 時間加熱攪拌後、冷却し、水 3000 部に注入、ろ過、水洗、乾燥して一般式[3]に相当するスルホンアミド基を有するジヒドロキシシリコンフタロシアニン 4.0 部を得た。

【0068】

上記で得られたジヒドロキシシリコンフタロシアニン 4.0 部をピコリン 300 部に攪拌溶解した後、ヘプタフルオロ-n-酪酸クロリド 40 部を加え、120 deg C で 3 時間加熱攪拌した。

冷却後、反応液を 5%塩酸水 3000 部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗した後、メタノール/水(3/1)混合溶液で洗浄、乾燥して緑色の粉末のフタロシアニン系化合物(d)3.7 部を得た。

【0069】

インドリン化合物(d)

【化 19】

[0066]

Production of Production Example 4: phthalocyanine type compound (d)

In o-dichlorobenzene 50 part, tri-n-butylamine 25 part, 3 hours heat and stir later, it cooled with 160 - 170 deg C indoline chemical compound (d) including 7.8 part and tetrachlorosilane 5.0 part, with 5% hydrochloric acid 1000 part it diluted and precipitation which precipitated washing drying with methanol/water (3 / 1) mixed solution, it acquired powder 4.8 part of the green color.

It melted this powder in concentrated sulfuric acid 300 part, after agitating with 3 hours room temperature, it filled to ice water 6000 part and it filtered precipitation which precipitated, water wash, dried and acquired powder 4.6 part of the blue green color.

This powder result of FD-MS analysis, is dihydroxy silicon phthalocyanine, it was verified.

[0067]

To melt dihydroxy silicon phthalocyanine 4.6 part which is acquired at description above in chlorosulfonic acid 80 parts, with 100 deg C 3 hours heat and stir later, it filled to ice water 3000 part and to filter the precipitation which precipitated, after water wash, without drying dilute with methanol 100 parts, in fully after dispersing, 5 hours heat and stir later, cool with 60 - 70 deg C including di (pentafluoroethyl) amine 30 part, to fill to the water 3,000 part, filtration, water wash, drying, it acquired dihydroxy silicon phthalocyanine 4.0 part which possesses sulfonamide group which is suitable to General Formula [3].

[0068]

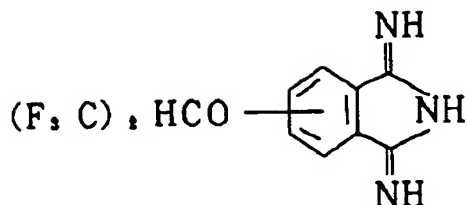
3 hours heat and stir it did with 120 deg C dihydroxy silicon phthalocyanine 4.0 part which is acquired at description above after agitating melting in picoline 300 part, including the heptafluoro-n-butyl chloride 40 part.

After cooling, filtering precipitation which reaction mixture it filled to 5% hydrochloric acid 3000 part and precipitated, water wash after doing, with methanol/water (3 / 1) mixed solution washing and drying phthalocyanine type compound of powder of green color (d) it acquired 3.7 part.

[0069]

indoline chemical compound (d)

[Chemical Formula 19]



[0070]

製造例 5: フタロシアニン系化合物(e)の製造

キノリン 60 部に、インドリン化合物(e) 7.8 部および四塩化ケイ素 5.0 部を加え、160~170 deg C で 3 時間加熱撹拌後、冷却し、メタノール 1200 部で希釈、析出した沈澱をメタノール/水(3/1)混合溶液で洗浄乾燥して緑色の粉末 6.6 部を得た。

この粉末を濃硫酸 300 部に溶解し、3 時間室温で撹拌した後、氷水 6000 部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗、乾燥して青緑色の粉末 6.3 部を得た。

この粉末は FD-MS 分析の結果、ジヒドロキシシリコンフタロシアニンであることが確認された。

[0071]

上記で得られたジヒドロキシシリコンフタロシアニン 6.3 部をクロロスルホン酸 80 部に溶解し、100 deg C で 3 時間加熱撹拌後、氷水 3000 部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗後、乾燥させないままメタノール 100 部で希釈、十分に分散させた後、シクロヘキシルアミン 30 部を加え、60~70 deg C で 5 時間加熱撹拌後、冷却し、水 3000 部に注入、ろ過、水洗、乾燥して一般式[3]に相当するスルホンアミド基を有するジヒドロキシシリコンフタロシアニン 5.9 部を得た。

[0072]

上記で得られたジヒドロキシシリコンフタロシアニン 5.9 部をピコリン 300 部に撹拌溶解した後、3,3,4,4-テトラフルオロ酪酸クロリド 59 部を加え、120 deg C で 3 時間加熱撹拌した。

冷却後、反応液を 5%塩酸水 3000 部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗した後、メタノール/水(3/1)混 溶液で洗浄、乾燥して緑色の粉末のフタロシアニン系化合物(e) 4.9 部を得た。

[0073]

[0070]

Production of Production Example 5: phthalocyanine type compound (e)

In quinoline 60 part, 3 hours heat and stir later, it cooled with 160 - 170 deg C indoline chemical compound (e) including 7.8 part and tetrachlorosilane 5.0 part, with methanol 1200 part it diluted and precipitation which precipitated washing drying with methanol/water (3 / 1) mixed solution, it acquired powder 6.6 part of the green color.

It melted this powder in concentrated sulfuric acid 300 part, after agitating with 3 hours room temperature, it filled to ice water 6000 part and it filtered precipitation which precipitated, water wash, dried and acquired powder 6.3 part of the blue green color.

This powder result of FD-MS analysis, is dihydroxy silicon phthalocyanine, it was verified.

[0071]

To melt dihydroxy silicon phthalocyanine 6.3 part which is acquired at description above in chlorosulfonic acid 80 parts, with 100 deg C 3 hours heat and stir later, it filled to ice water 3000 part and to filter the precipitation which precipitated, after water wash, without drying dilute with methanol 100 parts, in fully after dispersing, 5 hours heat and stir later, cool with 60 - 70 deg C including cyclohexylamine 30 part, to fill to water 3,000 part, filtration, water wash, drying, it acquired dihydroxy silicon phthalocyanine 5.9 part which possesses sulfonamide group which is suitable to General Formula [3].

[0072]

3 hours heat and stir it did with 120 deg C dihydroxy silicon phthalocyanine 5.9 part which is acquired at description above after agitating melting in picoline 300 part, including 3,3,4 and 4 -tetrafluoro butyryl chloride 59 part.

After cooling, filtering precipitation which reaction mixture it filled to 5% hydrochloric acid 3000 part and precipitated, water wash after doing, with methanol/water (3 / 1) mixing solution washing and drying phthalocyanine type compound of powder of green color (e) it acquired 4.9 part.

[0073]

JP1993177949A

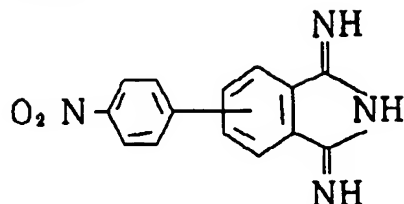
1993-7-20

インドリン化合物(e)

indoline chemical compound (e)

【化 20】

[Chemical Formula 20]



【0074】

製造例 6: フタロシアニン系化合物(f)の製造

スルホラン 60 部に、インドリン化合物(f) 7.8 部および四塩化ケイ素 5.0 部を加え、160~170 deg C で 3 時間加熱攪拌後、冷却し、5%塩酸水 1000 部で希釈、析出した沈澱をメタノール/水(3/1)混合溶液で洗浄乾燥して緑色の粉末 5.4 部を得た。

この粉末を濃硫酸 300 部に溶解し、3 時間室温で攪拌した後、氷水 6000 部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗、乾燥して青緑色の粉末 5.1 部を得た。

この粉末は FD-MS 分析の結果、ジヒドロキシシリコンフタロシアニンであることが確認された。

【0075】

上記で得られたジヒドロキシシリコンフタロシアニン 5.1 部をクロロスルホン酸 80 部に溶解し、100 deg C で 3 時間加熱攪拌後、塩化チオニル 15 部を加え、さらに 2 時間 100 deg C で加熱攪拌後、氷水 3000 部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗後、乾燥させないままメタノール 100 部で希釈、十分に分散させた後、ジ(トリフルオロメチルフェニル)アミン 30 部を加え、60~70 deg C で 5 時間加熱攪拌後、冷却し、水 3000 部に注入、ろ過、水洗、乾燥して一般式[3]に相当するスルホンアミド基を有するジヒドロキシシリコンフタロシアニン 4.8 部を得た。

【0076】

上記で得られたジヒドロキシシリコンフタロシアニン 4.8 部をピリジン 300 部に攪拌溶解した後、m-トリフルオロメチル安息香酸クロリド 48 部を加え、120 deg C で 3 時間加熱攪拌した。

冷却後、反応液を 5%塩酸水 3000 部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗した後、メタノール/水

【0074】

Production of Production Example 6: phthalocyanine type compound (f)

In sulfolane 60 part, 3 hours heat and stir later, it cooled with 160 - 170 deg C indoline chemical compound (f) including 7.8 part and tetrachlorosilane 5.0 part, with 5% hydrochloric acid 1000 part it diluted and precipitation which precipitated washing drying with methanol/water (3 / 1) mixed solution, it acquired powder 5.4 part of the green color.

It melted this powder in concentrated sulfuric acid 300 part, after agitating with 3 hours room temperature, it filled to ice water 6000 part and it filtered precipitation which precipitated, water wash, dried and acquired powder 5.1 part of the blue green color.

This powder result of FD-MS analysis, is dihydroxy silicon phthalocyanine, it was verified.

【0075】

It melts dihydroxy silicon phthalocyanine 5.1 part which is acquired at description above in the chlorosulfonic acid 80 parts, with 100 deg C 3 hours heat and stir later, including thionyl chloride 15 part, furthermore with 2 hours 100 deg C after heat and stir, it filled to ice water 3000 part and it filters precipitation which precipitated, after water wash, without drying it dilutes with methanol 100 parts, in fully after dispersing, 5 hours heat and stir later, it cools with 60 - 70 deg C including di (trifluoromethyl phenyl) amine 30 part, It filled to water 3,000 part, filtration and water wash, dried and it acquired dihydroxy silicon phthalocyanine 4.8 part which possesses sulfonamide group which is suitable to General Formula [3].

【0076】

3 hours heat and stir it did with 120 deg C dihydroxy silicon phthalocyanine body 4.8 part which is acquired at description above after agitating melting in pyridine 300 part, including m-trifluoromethyl benzoic acid chloride 48 part.

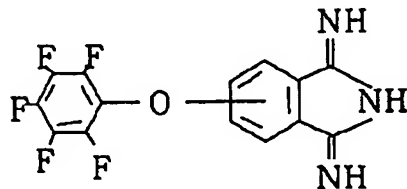
After cooling, filtering precipitation which reaction mixture it filled to 5% hydrochloric acid 3000 part and precipitated,

(3/1)混合溶液で洗浄、乾燥して緑色の粉末のフタロシアニン系化合物(f)4.5部を得た。

【0077】

インドリン化合物(f)

【化 21】



【0078】

製造例 7: フタロシアニン系化合物(g)の製造

o-ジクロロベンゼン 50 部、トリ-n-ブチルアミン 25 部に、インドリン化合物(g)7.8 部および塩化第一すず 5.0 部を加え、160~170 deg C で3時間加熱攪拌後、冷却し、5%塩酸水 1000 部で希釈、析出した沈澱をメタノール/水(3/1)混合溶液で洗浄乾燥して緑色の粉末 7.0 部を得た。

この粉末を濃硫酸 300 部に溶解し、3 時間室温で攪拌した後、氷水 6000 部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗、乾燥して青緑色の粉末 6.8 部を得た。

この粉末は FD-MS 分析の結果、ジヒドロキシスズフタロシアニンであることが確認された。

【0079】

上記で得られたジヒドロキシスズフタロシアニン 6.8 部をクロルスルホン酸 80 部に溶解し、100 deg C で3時間加熱攪拌後、氷水 3000 部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗後、乾燥させないままメタノール 100 部で希釈、十分に分散させた後、N-エチルアニリン 30 部を加え、60~70 deg C で5時間加熱攪拌後、冷却し、氷水 3000 部に注入、ろ過、水洗、乾燥して一般式[3]に相当するスルホンアミド基を有するジヒドロキシスズフタロシアニン 6.2 部を得た。

【0080】

上記で得られたジヒドロキシスズフタロシアニン 6.2 部をピリジン 300 部に攪拌溶解した後、p-ニ

water wash after doing, with methanol/water (3 / 1) mixed solution washing and drying phthalocyanine type compound of powder of green color (f) itacquired 4.5 part.

【0077】

indoline chemical compound (f)

[Chemical Formula 21]

【0078】

Production of Production Example 7: phthalocyanine type compound (g)

In o-dichlorobenzene 50 part, tri- n- butylamine 25 part, 3 hours heat and stir later, it cooled with 160 - 170 deg C indoline chemical compound (g) including 7.8 part and stannous chloride 5.0 part, with 5% hydrochloric acid 1000 part it diluted and precipitation which precipitated washing dryingwith methanol/water (3 / 1) mixed solution, itacquired powder 7.0 part of the green color.

It melted this powder in concentrated sulfuric acid 300 part, after agitating with 3 hours room temperature, itfilled to ice water 6000 part and it filtered precipitation whichprecipitated, water wash, dried and acquired powder 6.8 part of the blue green color.

This powder result of FD-MS analysis, is dihydroxy tin phthalocyanine, it was verified.

【0079】

To melt dihydroxy tin phthalocyanine 6.8 part which is acquired at description above in chlorosulfonic acid 80 parts,with 100 deg C 3 hours heat and stir later, it filled to ice water 3000 part and to filter theprecipitation which precipitated, after water wash, without dryingdilute with methanol 100 parts, in fully after dispersing, 5 hours heat and stir later,cool with 60 - 70 deg C including N- ethyl aniline 30 part, to fill to water3,000 part, filtration, water wash, drying, it acquired dihydroxy tin phthalocyanine 6.2 part which possesses sulfonamide group which is suitable to General Formula [3].

【0080】

3 hours heat and stir it did with 120 deg C dihydroxy tin phthalocyanine 6.2 part which is acquired atdescription

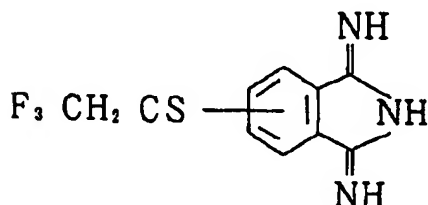
トロ塩化ベンゾイル 60 部を加え、120 deg C で 3 時間加熱撹拌した。

冷却後、反応液を 5% 塩酸水 3000 部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗した後、メタノール/水 (3/1) 混合溶液で洗浄、乾燥して緑色の粉末のフタロシアニン系化合物 (g) 6.0 部を得た。

【0081】

インドリン化合物 (g)

【化 22】



【0082】

製造例 8: フタロシアニン系化合物 (h) の製造

キノリン 60 部に、インドリン化合物 (h) 7.8 部および塩化第一すず 5.0 部を加え、160~170 deg C で 3 時間加熱撹拌後、冷却し、メタノール 1200 部で希釈、析出した沈澱をメタノール/水 (3/1) 混合溶液で洗浄乾燥して緑色の粉末 6.3 部を得た。

この粉末を濃硫酸 300 部に溶解し、3 時間室温で撹拌した後、氷水 6000 部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗、乾燥して青緑色の粉末 6.0 部を得た。

この粉末は FD-MS 分析の結果、ジヒドロキシスズフタロシアニンであることが確認された。

【0083】

上記で得られたジヒドロキシスズフタロシアニン 6.0 部をクロロスルホン酸 80 部に溶解し、100 deg C で 3 時間加熱撹拌後、塩化チオニル 15 部を加え、さらに 2 時間 100 deg C で加熱撹拌後、氷水 3000 部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗後、乾燥させないままメタノール 100 部で希釈、十分に分散させた後、2-アミノピリジン 30 部を加え、60~70 deg C で 5 時間加熱撹拌後、冷却し、氷水 3000 部に注入、ろ過、水洗、乾燥して一般式 [3] に相当するスルホンアミド基を有するジヒドロキシスズフタロシアニン 5.5 部を得た。

above after agitating melting in pyridine 30 0 part, including the p- nitro benzoyl chloride 6 0 part.

After cooling, filtering precipitation which reaction mixture it filled to 5% hydrochloric acid 300 0 part and precipitated, water wash after doing, with methanol/water (3 / 1) mixed solution washing and drying phthalocyanine type compound of powder of green color (g) itacquired 6.0 part.

【0081】

indoline chemical compound (g)

[Chemical Formula 22]

【0082】

Production of Production Example 8: phthalocyanine type compound (h)

In quinoline 6 0 part, 3 hours heat and stir later, it cooled with 160 - 170 deg C indoline chemical compound (h) including 7.8 part and stannous chloride 5. 0 part, with methanol 120 0 part it diluted and precipitation which precipitated washing drying with methanol/water (3 / 1) mixed solution, it acquired powder 6.3 part of the green color.

It melted this powder in concentrated sulfuric acid 30 0 part, after agitating with 3 hours room temperature, it filled to ice water 600 0 part and it filtered precipitation which precipitated, after water wash, dried and acquired powder 6.0 part of the blue green color.

This powder result of FD-MS analysis, is dihydroxy tin phthalocyanine, it was verified.

【0083】

It melts dihydroxy tin phthalocyanine 6. 0 part which is acquired at description above in the chlorosulfonic acid 80 parts, with 100 deg C 3 hours heat and stir later, including thionyl chloride 1 5 part, furthermore with 2 hours 100 deg C after heat and stir, it filled to ice water 300 0 part and it filters precipitation which precipitated, after water wash, without drying it dilutes with methanol 100 parts, in fully after dispersing, 5 hours heat and stir later, it cools with 60 - 70 deg C including 2 -amino pyridine 3 0 part, It filled to water 3,000 part, filtration and water wash, dried and it acquired dihydroxy tin phthalocyanine 5. 5 part which possesses sulfonamide group which is suitable to General Formula [2]

【0084】

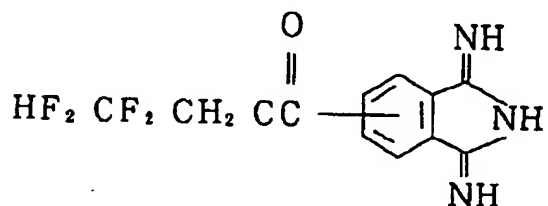
上記で得られたジヒドロキシルフタロシアニン 5.5 部をピコリン 300 部に攪拌溶解した後、フェニルアセチルクロリド 55 部を加え、120 deg C で 3 時間加熱攪拌した。

冷却後、反応液を 5% 塩酸水 3000 部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗した後、メタノール/水 (3/1) 混合溶液で洗浄、乾燥して緑色の粉末のフタロシアニン系化合物(h) 5.3 部を得た。

【0085】

インドリン化合物(h)

【化 23】



【0086】

製造例 9: フタロシアニン系化合物(i)の製造

o-ジクロロベンゼン 50 部、トリ-n-ブチルアミン 25 部に、インドリン化合物(i) 7.8 部および四塩化ケイ素 5.0 部を加え、160~170 deg C で 3 時間加熱攪拌後、冷却し、5% 塩酸水 1000 部で希釈、析出した沈澱をメタノール/水 (3/1) 混合溶液で洗浄乾燥して緑色の粉末 5.9 部を得た。

この粉末を濃硫酸 300 部に溶解し、3 時間室温で攪拌した後、氷水 6000 部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗、乾燥して緑色の粉末 5.6 部を得た。

この粉末は FD-MS 分析の結果、ジヒドロキシシリコンナフタロシアニンであることが確認された。

【0087】

上記で得られたジヒドロキシシリコンナフタロシアニン 5.6 部をクロロスルホン酸 80 部に溶解し、100 deg C で 3 時間加熱攪拌後、氷水 3000 部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗後、乾燥させないままメタノール 100 部で希釈、十分に分散させた後、ジエタノールアミン 30 部を加え、60~70

sulfonamide group which is suitable to General Formula [3].

【0084】

3 hours heat and stir it did with 120 deg C dihydroxy tin phthalocyanine 5.5 part which is acquired at description above after agitating melting in picoline 300 part, including the phenyl acetyl chloride 55 part.

After cooling, filtering precipitation which reaction mixture it filled to 5% hydrochloric acid 3000 part and precipitated, water wash after doing, with methanol/water (3 / 1) mixed solution washing and drying phthalocyanine type compound of powder of green color (h) it acquired 5.3 part.

【0085】

indoline chemical compound (h)

【Chemical Formula 23】

【0086】

Production of Production Example 9: phthalocyanine type compound (i)

In o-dichlorobenzene 50 part, tri-n-butylamine 25 part, 3 hours heat and stir later, it cooled with 160 - 170 deg C indoline chemical compound (i) including 7.8 part and tetrachlorosilane 5.0 part, with 5% hydrochloric acid 1000 part it diluted and precipitation which precipitated washing drying with methanol/water (3 / 1) mixed solution, it acquired powder 5.9 part of the green color.

It melted this powder in concentrated sulfuric acid 300 part, after agitating with 3 hours room temperature, it filled to ice water 6000 part and it filtered precipitation which precipitated, water wash, dried and acquired powder 5.6 part of the green color.

This powder result of FD-MS analysis, is dihydroxy silicon naphthalocyanine, it was verified.

【0087】

To melt dihydroxy silicon naphthalocyanine 5.6 part which is acquired at description above in chlorosulfonic acid 80 parts, with 100 deg C 3 hours heat and stir later, it filled to ice water 3000 part and to filter the precipitation which precipitated, after water wash, without drying dilute with methanol 100 parts, in fully after dispersing, 5 hours heat and

deg C で 5 時間加熱攪拌後、冷却し、水 3000 部に注入、ろ過、水洗、乾燥して一般式[3]に相当するスルホンアミド基を有するジヒドロキシシリコンナフタロシアニン 5.2 部を得た。

[0088]

上記で得られたジヒドロキシシリコンナフタロシアニン 5.2 部をピリジン 300 部に攪拌溶解した後、3-メチル-3-ニトロ酪酸クロリド 52 部を加え、120 deg C で 3 時間加熱攪拌した。

冷却後、反応液を 5%塩酸水 3000 部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗した後、メタノール/水 (3/1) 混合溶液で洗浄、乾燥して緑色の粉末のフタロシアニン系化合物(i)5.0 部を得た。

[0089]

インドリン化合物(i)

[化 24]

stir later, cool with 60 - 70 deg C including diethanolamine 3 0 part, to fill to water 3,000 part, filtration, water wash, drying, it acquired dihydroxy silicon naphthalocyanine 5. 2 part which possesses sulfonamide group which is suitable to General Formula [3].

[0088]

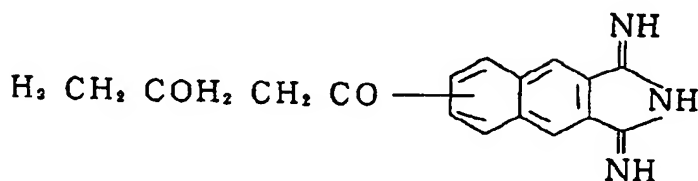
3 hours heat and stir it did with 120 deg C dihydroxy silicon naphthalocyanine 5. 2 part which is acquired at description above after agitating melting in pyridine 30 0 part, including 3-methyl-3- nitro butyryl chloride 5 2 part.

After cooling, filtering precipitation which reaction mixture it filled to 5% hydrochloric acid 300 0 part and precipitated, water wash after doing, with methanol/water (3 / 1) mixed solution washing and drying phthalocyanine type compound of powder of green color (i) it acquired 5.0 part.

[0089]

indoline chemical compound (i)

[Chemical Formula 24]



[0090]

製造例 10: フタロシアニン系化合物(j)の製造

o-ジクロロベンゼン 50 部、トリ-n-ブチルアミン 25 部に、インドリン化合物(j)7.8 部および塩化第一すず 5.0 部を加え、160~170 deg C で 3 時間加熱攪拌後、冷却し、5%塩酸水 1000 部で希釈、析出した沈澱をメタノール/水(3/1)混合溶液で洗浄乾燥して緑色の粉末 6.6 部を得た。

この粉末を濃硫酸 300 部に溶解し、3 時間室温で攪拌した後、氷水 6000 部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗、乾燥して緑色の粉末 6.5 部を得た。

この粉末は FD-MS 分析の結果、ジヒドロキシスズナフタロシアニンであることが確認された。

[0091]

[0090]

Production of Production Example 10: phthalocyanine type compound (j)

In o-dichlorobenzene 5 0 part, tri- n- butylamine 2 5 part, 3 hours heat and stir later, it cooled with 160 - 170 deg C indoline chemical compound (j) including 7.8 part and stannous chloride 5. 0 part, with 5% hydrochloric acid 100 0 part it diluted and precipitation which precipitated washing drying with methanol/water (3 / 1) mixed solution, it acquired powder 6.6 part of the green color.

It melted this powder in concentrated sulfuric acid 30 0 part, after agitating with 3 hours room temperature, it filled to ice water 600 0 part and it filtered precipitation which precipitated, water wash, dried and acquired powder 6.5 part of the green color.

This powder result of FD-MS analysis, is dihydroxy tin naphthalocyanine, it was verified.

[0091]

上記で得られたジヒドロキスズナフトロシアニン 6.5 部をクロロスルホン酸 80 部に溶解し、100 deg C で 3 時間加熱攪拌後、氷水 3000 部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗後、乾燥させないままメタノール 100 部で希釈、十分に分散させた後、ベンジルメチルアミン 30 部を加え、60~70 deg C で 5 時間加熱攪拌後、冷却し、水 3000 部に注入、ろ過、水洗、乾燥して一般式[3]に相当するスルホンアミド基を有するジヒドロキスズナフトロシアニン 6.1 部を得た。

【0092】

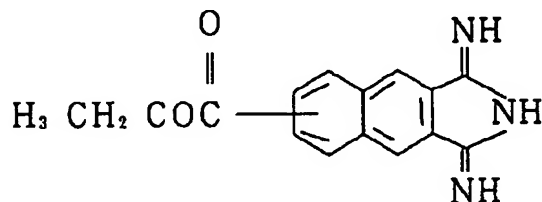
上記で得られたジヒドロキスズナフトロシアニン 6.1 部をピリジン 300 部に攪拌溶解した後、3,3,3-トリクロロプロピオン酸クロリド 60 部を加え、120 deg C で 3 時間加熱攪拌した。

冷却後、反応液を 5%塩酸水 3000 部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗した後、メタノール/水 (3/1)混合溶液で洗浄、乾燥して緑色の粉末のフトロシアニン系化合物(j)5.7 部を得た。

【0093】

インドリン化合物(j)

【化 25】



【0094】

製造例 11:フトロシアニン系化合物(k)の製造

o-ジクロロベンゼン 50 部、トリ-n-ブチルアミン 25 部に、インドリン化合物(c)3.9 部、インドリン化合物(k)3.9 部および四塩化ケイ素 5.0 部を加え、160~170 deg C で 3 時間加熱攪拌後、冷却し、5%塩酸水 1000 部で希釈、析出した沈澱をメタノール/水(3/1)混合溶液で洗浄乾燥して緑色の粉末 5.9 部を得た。

この粉末を濃硫酸 300 部に溶解し、3 時間室温で攪拌した後、氷水 6000 部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗、乾燥して緑色の粉末 5.5 部を得た。

To melt dihydroxy tin naphthalocyanine 6. 5 part which is acquired at description above in chlorosulfonic acid 80 parts,with 100 deg C 3 hours heat and stir later, it filled to ice water 300 0 part and to filter the precipitation which precipitated, after water wash, without drying dilute with methanol 100 parts, in fully after dispersing, 5 hours heat and stir later,cool with 60 - 70 deg C including benzyl methylamine 3 0 part, to fill to water 3,000 part, filtration, water wash、drying, it acquired dihydroxy tin naphthalocyanine 6. 1 part which possesses sulfonamide group which is suitable to General Formula [3].

【0092】

3 hours heat and stir it did with 120 deg C dihydroxy tin naphthalocyanine 6. 1 part which is acquired at description above after agitating melting in pyridine 30 0 part, including 3, 3 and 3 -trichloro propionyl chloride 6 0 part.

After cooling, filtering precipitation which reaction mixture it filled to 5% hydrochloric acid 300 0 part and precipitated, water wash after doing, with methanol/water (3 / 1) mixed solution washing and drying phthalocyanine type compound of powder of green color (j) it acquired 5.7 part.

【0093】

indoline chemical compound (j)

【Chemical Formula 25】

【0094】

Production of Production Example 11: phthalocyanine type compound (k)

In o-dichlorobenzene 5 0 part、 tri- n- butylamine 2 5 part, 3 hours heat and stir later, it cooled with 160 - 170 deg C indoline chemical compound (c) 3.9 part、 indoline chemical compounds (k) including 3.9 part and tetrachlorosilane 5. 0 part, with 5% hydrochloric acid 100 0 part it diluted and precipitation which precipitated washing drying with methanol/water (3 / 1) mixed solution, it acquired powder 5.9 part of green color.

It melted this powder in concentrated sulfuric acid 30 0 part, after agitating with 3 hours room temperature, it filled to ice water 600 0 part and it filtered precipitation which precipitated, water wash、dried and acquired powder 5.5 part of the green color.

この粉末は FD-MS 分析の結果、ジヒドロキシシリコンフタロシアニン、ナフタロシアニン交差体であることが確認された。

[0095]

上記で得られたジヒドロキシシリコンフタロシアニン、ナフタロシアニン交差体 5.5 部をクロスルホン酸 80 部に溶解し、100 deg C で 3 時間加熱攪拌後、氷水 3000 部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗後、乾燥させないままメタノール 100 部で希釈、十分に分散させた後、ジ-n-ブチルアミン 30 部を加え、60-70 deg C で 5 時間加熱攪拌後、冷却し、水 3000 部に注入、ろ過、水洗、乾燥して一般式[3]に相当するスルホンアミド基を有するジヒドロキシシリコンフタロシアニン、ナフタロシアニン交差体 5.1 部を得た。

[0096]

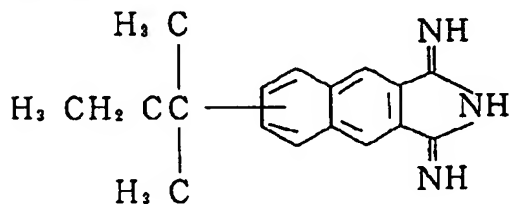
上記で得られたジヒドロキシシリコンフタロシアニン、ナフタロシアニン交差体 5.1 部をピリジン 300 部に攪拌溶解した後、塩化アセチル 50 部を加え、120 deg C で 3 時間加熱攪拌した。

冷却後、反応液を 5%塩酸水 3000 部に注入、析出した沈澱をろ過、水洗した後、メタノール/水 (3/1)混合溶液で洗浄、乾燥して緑色の粉末のフタロシアニン系化合物(k)5.0 部を得た。

[0097]

インドリン化合物(k)

[化 26]



[0098]

実施例 1

深さ 1200 オングストロム、幅 0.50 μm、ピッチ 1.6 μm の案内溝を有する厚さ 1.20mm、外径 120mm、内径 15mm のポリカーボネート基板に、フタロシアニン系化合物(a)を 2,2,3,3-テトラフルオロプロパノールに 50mg/ml の濃度で溶解し、0.2 μm のフィルタリングを行い塗液を調製し、この

5.5 part of the green color.

This powder result of FD-MS analysis, is dihydroxy silicon phthalocyanine、naphthalocyanine intersection body, it was verified .

[0095]

To melt dihydroxy silicon phthalocyanine、naphthalocyanine intersection body 5.5 part which is acquired at description above in chlorosulfonic acid 80 parts, with 100 deg C 3 hours heat and stir later, it filled to ice water 3000 part and to filter precipitation which precipitated, after water wash, without drying dilute with methanol 100 parts, in fully after dispersing, 5 hours heat and stir later, cool with 60 - 70 deg C including di-n-butylamine 30 part, to fill to water 3,000 part, filtration, water wash、drying, it acquired dihydroxy silicon phthalocyanine、naphthalocyanine intersection body 5.1 part which possesses sulfonamide group which is suitable to General Formula [3].

[0096]

3 hours heat and stir it did with 120 deg C dihydroxy silicon phthalocyanine、naphthalocyanine intersection body 5.1 part which is acquired at description above after agitating melting in the pyridine 300 part, including acetyl chloride 50 part.

After cooling, filtering precipitation which reaction mixture it filled to 5% hydrochloric acid 3000 part and precipitated, water wash after doing, with methanol/water (3 / 1) mixed solution washing and drying phthalocyanine type compound of powder of green color (k) it acquired 5.0 part.

[0097]

indoline chemical compound (k)

[Chemical Formula 26]

[0098]

Working Example 1

On polycarbonate substrate of thickness 1.20 mm、outer diameter 120 mm、internal diameter 15 mm which possesses guide groove of depth 1200 Angstrom、width 0.50 μm、pitch 1.6 μm, phthalocyanine type compound (a) was melted in 2, 2, 3 and 3 -tetrafluoropropanol with concentration of 50 mg/ml, filtering of 0.2 μm was done

塗液を用いて、スピンドラにより 1300 オングストロームの記録層を形成した。

【0099】

次に、このようにして得た記録層の上に真空蒸着により金を厚み 800 オングストロームに形成した。

さらに、この上に紫外線硬化型樹脂により保護層を 5 μ m 設けて光ディスクを作成した。

このようにして作成した光ディスクの反射率は 73%であった。

このようにして作成した光ディスクを用い、波長 785nm の半導体レーザーを使用して線速度 1.4m/sec で、EFM-CD フォーマット信号を記録したところ、最適記録レーザーパワーが 7.5mW で記録が可能であった。

次に、この信号を CD プレーヤーによりレーザーパワー 0.5mW で再生を行なったところ、得られた信号は良好であり、市販の CD プレーヤーに十分かかるレベルであった。

【0100】

実施例 2

深さ 1500 オングストローム、幅 0.52 μ m、ピッチ 1.6 μ m の案内溝を有する厚さ 1.20mm、外径 120mm、内径 15mm のポリカーボネート基板上に、フタロシアニン系化合物(b)をジアセトンアルコールに 60mg/ml の濃度で溶解し、0.2 μ m のフィルタリングを行い塗液を調製し、この塗液を用いて、スピンドラにより 1450 オングストロームの記録層を形成した。

次に、このようにして得た記録層の上に真空蒸着により金を厚み 500 オングストロームに形成した。

さらに、この上に紫外線硬化型樹脂により保護層を 5 μ m 設けて光ディスクを作成した。

【0101】

このようにして作成した光ディスクの反射率は 75%であった。

このようにして作成した光ディスクを用い、波長 785nm の半導体レーザーを使用して線速度 1.4m/sec で、EFM-CD フォーマット信号を記録したところ、最適記録レーザーパワーが 7.2mW で記録が可能であった。

次に、この信号を CD プレーヤーによりレーザーパワー 0.5mW で再生を行なったところ、得られた信号

and the coating liquid was manufactured, recording layer of 1300 Angstrom was formed making use of this coating liquid, with spin coater .

【0099】

Next, on recording layer which it acquires in this way gold was formed in thickness 800 Angstrom with vacuum vapor deposition .

Furthermore, 5 μ m providing protective layer on this with ultraviolet curing type resin , it drew up optical disc.

reflectivity of optical disc which it drew up in this way was 73%.

Using semiconductor laser of wavelength 785 nm making use of optical disc which it drew up in this way, with linear velocity 1.4 m/sec, when it records EFM-CD format signal, optimum record laser power record was possible with 7.5 mW.

Next, when regeneration was done with laser power 0.5 mW this signal with the CD player , signal which is acquired being satisfactory, was level which fully catches in commercial CD player.

【0100】

Working Example 2

On polycarbonate substrate of thickness 1.20 mm, outer diameter 120 mm, internal diameter 15 mm which possesses guide groove of depth 1500 Angstrom, width 0.52 μ m, pitch 1.6 μ m, phthalocyanine type compound (b) was melted in diacetone alcohol with concentration of 60 mg/ml, filtering of 0.2 μ m was done and coating liquid was manufactured, recording layer of 1450 Angstrom was formed making use of this coating liquid, with spin coater .

Next, on recording layer which it acquires in this way gold was formed in thickness 500 Angstrom with vacuum vapor deposition .

Furthermore, 5 μ m providing protective layer on this with ultraviolet curing type resin , it drew up optical disc.

【0101】

reflectivity of optical disc which it drew up in this way was 75%.

Using semiconductor laser of wavelength 785 nm making use of optical disc which it drew up in this way, with linear velocity 1.4 m/sec, when it records EFM-CD format signal, optimum record laser power record was possible with 7.2 mW.

Next, when regeneration was done with laser power 0.5 mW this signal with the CD player , signal which is acquired being

は良好であり、市販の CD プレーヤーに十分かかるレベルであった。

【0102】

実施例 3

深さ 1250 オングストロム、幅 0.48 μm 、ピッチ 1.6 μm の案内溝を有する厚さ 1.20mm、外径 120mm、内径 15mm のポリカーボネート基板上に、フタロシアニン系化合物(c)をエチルセロソルブに 50mg/ml の濃度で溶解し、0.2 μm のフィルタリングを行い塗液を調製し、この塗液を用いて、スピコンターにより 1720 オングストロムに記録層を形成した。

次に、このようにして得た記録層の上に真空蒸着により金を厚み 500 オングストロムに形成した。

【0103】

さらに、この上に紫外線硬化型樹脂により保護層を 5 μm 設けて光ディスクを作成した。

このようにして作成した光ディスクの反射率は 71%であった。

このようにして作成した光ディスクを用い、波長 785nm の半導体レーザを使用して線速度 1.4m/sec で、EFM-CDフォーマット信号を記録したところ、最適記録レーザパワーが 7.8mW で記録が可能であった。

次に、この信号を CD プレーヤーによりレーザパワー 0.5mW で再生を行なったところ、得られた信号は良好であり、市販の CD プレーヤーに十分かかるレベルであった。

【0104】

実施例 4~9

深さ 1250 オングストロム、幅 0.48 μm 、ピッチ 1.6 μm の案内溝を有する厚さ 1.20mm、外径 120mm、内径 15mm のポリカーボネート基板上に、フタロシアニン系化合物(d)-(h)、(k)を 2,2,3,3-テトラフルオロプロパノールに 50mg/ml の濃度で溶解し、0.2 μm のフィルタリングを行い塗液を調製し、この塗液を用いて、スピコンターにより 1300 オングストロムの記録層を形成した。

【0105】

次に、このようにして得た記録層の上に真空蒸着により金を厚み 500 オングストロムに形成した。

さらに、この上に紫外線硬化型樹脂により保護

satisfactory, was level which fully catches in commercial CD player.

【0102】

Working Example 3

On polycarbonate substrate of thickness 1.20 mm, outer diameter 120 mm, internal diameter 15 mm which possesses guide groove of depth 1250 Angstrom, width 0.48 μm , pitch 1.6 μm , phthalocyanine type compound (c) was melted in ethyl cellosolve with concentration of 50 mg/ml, filtering of 0.2 μm was done and coating liquid was manufactured, recording layer was formed in 1720 Angstrom making use of this coating liquid, with spin coater.

Next, on recording layer which it acquires in this way gold was formed in thickness 500 Angstrom with vacuum vapor deposition.

【0103】

Furthermore, 5 μm providing protective layer on this with ultraviolet curing type resin, it drew up optical disc.

reflectivity of optical disc which it drew up in this way was 71%.

Using semiconductor laser of wavelength 785 nm making use of optical disc which it drew up in this way, with linear velocity 1.4 m/sec, when it records EFM-CD format signal, optimum record laser power record was possible with 7.8 mW.

Next, when regeneration was done with laser power 0.5 mW this signal with the CD player, signal which is acquired being satisfactory, was level which fully catches in commercial CD player.

【0104】

Working Example 4~9

On polycarbonate substrate of thickness 1.20 mm, outer diameter 120 mm, internal diameter 15 mm which possesses guide groove of depth 1250 Angstrom, width 0.48 μm , pitch 1.6 μm , phthalocyanine type compound (d) - (h), (k) was melted in 2, 2, 3 and 3-tetrafluoropropanol with concentration of 50 mg/ml, filtering of 0.2 μm was done and coating liquid was manufactured, recording layer of 1300 Angstrom was formed making use of this coating liquid, with spin coater.

【0105】

Next, on recording layer which it acquires in this way gold was formed in thickness 500 Angstrom with vacuum vapor deposition.

Furthermore, 5 μm providing protective layer on this with

層を 5 μ m 設けて光ディスクを作成した。

このようにして作成した光ディスクの反射率および実施例 1 と同様の方法で記録、再生を行なった場合の最適記録レザ-パワ-を表 1 に示す。

【0106】

【表 1】

| 実施例 | フタロシアニン系化合物 | 反射率 (%) | 最適記録レーザーパワー (mW) |
|-----|-------------|---------|------------------|
| 4 | (d) | 77 | 6.6 |
| 5 | (e) | 70 | 7.4 |
| 6 | (f) | 68 | 7.9 |
| 7 | (g) | 72 | 7.1 |
| 8 | (h) | 75 | 6.8 |
| 9 | (k) | 74 | 7.5 |

【0107】

実施例 10

深さ 800 オングストロ-ム、ピッチ 1.6 μ m の案内溝を有するポリカ-ボネ-ト基板上に、フタロシアニン系化合物(i)を 2,2,3,3-テトラフルオロプロパノ-ルに 2.0 重量%の濃度で溶解し、0.2 μ m のフィルタリングを行い塗液を調製し、この塗液を用いて、スピコ-タ-により 800 オングストロ-ムの記録層を形成した。

【0108】

このようにして作成した記録層の最大吸収波長は 775nm であり、780nm の波長の光に対する反射率は 45%であった。

得られた記録媒体をタ-ンテ-ブル上に取り付け、1800rpm で回転させながら 1.0 μ m に収束した 780nm の半導体レザ-光を 5.0mW、8MHz で照射して記録を行なった。

記録を行なった記録媒体表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、鮮明なピットの形成が認められた。

また、この記録媒体に 780nm、0.4mW の半導体レザ-光を照射し、反射光の検出を行なったところ、C/N 比が 55dB であった。

ultraviolet curing type resin , it drew up optical disc.

optimum record laser power when recording and regeneration was done with method which issimilar to reflectivity and Working Example 1 of optical disc which it drew up in this way is shown in Table 1.

【0106】

[Table 1]

【0107】

Working Example 10

On polycarbonate substrate which possesses guide groove of depth 800 Angstrom、 pitch 1.6 μ m, the phthalocyanine type compound (i) was melted in 2, 2, 3 and 3 -tetrafluoropropanol with concentration of 2.0 weight%, filtering of 0.2 μ m was done and coating liquid was manufactured, recording layer of 800 Angstrom was formed making use of this coating liquid, with spin coater .

【0108】

As for maximum absorption wave length of recording layer which it drew up in this way with 775 nm , as for reflectivity for light of wavelength of 780 nm it was 45%.

While installing recording medium which it acquires on turntable, turning with 1800 rpm irradiating semiconductor laser light of 780 nm which it focuses in 1.0 μ m with 5.0 mW、 8 MHz, it recorded.

When recording medium surface which recorded is observed with scanning electron microscope, it could recognize formation of vivid pit.

In addition, when it irradiated semiconductor laser light of 780 nm、 0.4 mW to this recording medium, detected reflected light, C/N ratio was 55 dB.

[0109]

実施例 11

深さ 800 オングストロム、ピッチ 1.6 μm の案内溝を有するポリカボネート基板上に、フタロシアニン系化合物(j)をエチルセロソルブに 2.0 重量%の濃度で溶解し、0.2 μm のフィルタリングを行い塗液を調製し、この塗液を用いて、スピコンタにより 1000 オングストロムの記録層を形成した。

[0110]

このようにして作成した記録層の最大吸収波長は 770nm であり、780nm の波長の光に対する反射率は 38%であった。

得られた記録媒体をターンテーブル上に取り付け、1800rpm で回転させながら 1.0 μm に収束した 780nm の半導体レーザ光を 5.0mW、8MHz で照射して記録を行なった。

記録を行なった記録媒体表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、鮮明なピットの形成が認められた。

また、この記録媒体に 780nm、0.4mW の半導体レーザ光を照射し、反射光の検出を行なったところ、C/N 比が 49dB であった。

[0111]

比較例

深さ 1200 オングストロム、幅 0.50 μm 、ピッチ 1.6 μm の案内溝を有する厚さ 1.20mm、外径 120mm、内径 15mm のポリカボネート基板上に、フタロシアニン系化合物(l)を 2,2,3,3-テトラフルオロプロパノールに 50mg/ml の濃度で溶解し、0.2 μm のフィルタリングを行い塗液を調製し、この塗液を用いて、スピコンタにより 1300 オングストロムの記録層を形成した。

[0112]

次に、このようにして得た記録層の上に真空蒸着により金を厚み 800 オングストロムに形成した。

さらに、この上に紫外線硬化型樹脂により保護層を 5 μm 設けて光ディスクを作成した。

このようにして作成した光ディスクの反射率は 62%であった。

このようにして作成した光ディスクを用い、波長 785nm の半導体レーザを使用して線速度 1.4m/sec で、EFM-CD フォーマット信号を記録した。

[0109]

Working Example 11

On polycarbonate substrate which possesses guide groove of depth 800 Angstrom, pitch 1.6 μm , the phthalocyanine type compound (j) was melted in ethyl cellosolve with concentration of 2.0 weight%, the filtering of 0.2 μm was done and coating liquid was manufactured, the recording layer of 1000 Angstrom was formed making use of this coating liquid, with the spin coater.

[0110]

As for maximum absorption wave length of recording layer which it drew up in this way with 770 nm, as for reflectivity for light of wavelength of 780 nm it was 38%.

While installing recording medium which it acquires on turntable, turning with 1800 rpm irradiating semiconductor laser light of 780 nm which it focuses in 1.0 μm with 5.0 mW, 8 MHz, it recorded.

When recording medium surface which recorded is observed with scanning electron microscope, it could recognize formation of vivid pit.

In addition, when it irradiated semiconductor laser light of 780 nm, 0.4 mW to this recording medium, detected reflected light, C/N ratio was 49 dB.

[0111]

Comparative Example

On polycarbonate substrate of thickness 1.20 mm, outer diameter 120 mm, internal diameter 15 mm which possesses guide groove of depth 1200 Angstrom, width 0.50 μm , pitch 1.6 μm , phthalocyanine type compound (l) was melted in 2, 2, 3 and 3 -tetrafluoropropanol with concentration of 50 mg/ml, filtering of 0.2 μm was done and the coating liquid was manufactured, recording layer of 1300 Angstrom was formed making use of this coating liquid, with spin coater.

[0112]

Next, on recording layer which it acquires in this way gold was formed in thickness 800 Angstrom with vacuum vapor deposition.

Furthermore, 5 μm providing protective layer on this with ultraviolet curing type resin, it drew up optical disc.

reflectivity of optical disc which it drew up in this way was 62%.

Using semiconductor laser of wavelength 785 nm making use of optical disc which it drew up in this way, with linear velocity 1.4 m/sec, when it records EFM-CD format signal,

ところ、最適記録レザ-パワ-が9.5mWで記録が可能であった。

次に、この信号を CD プレ-ヤ-によりレザ-パワ-0.5mW で再生を行なったが、良好な信号波形が得られず市販の CD プレ-ヤ-で再生することはできなかった。

【0113】

フタロシアニン系化合物(1)についてはスルホンアミド基を有していないために、対応するスルホンアミド基を有するフタロシアニン系化合物(b)と比較して溶解性が低く、エチルセロソルブ、ジアセトンアルコールに溶解して記録層を形成することはできなかった。

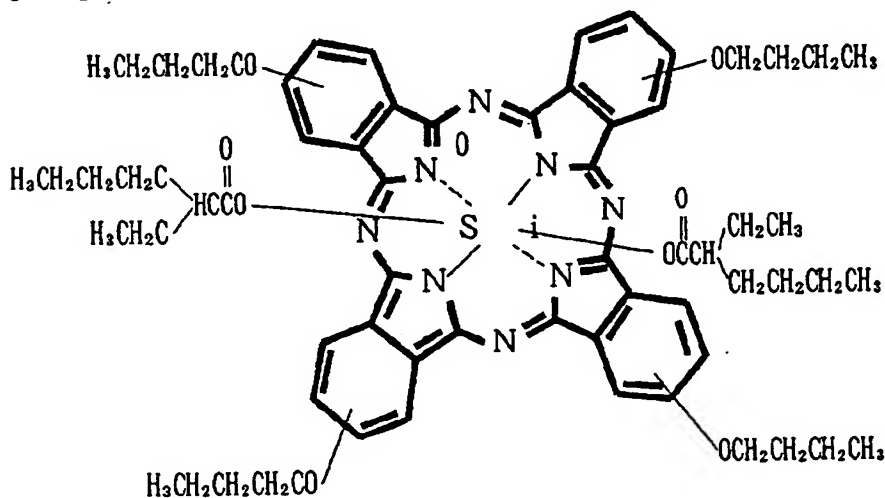
またスルホンアミド基の効果による吸収波長の長波長化がないため、記録レザ-の発振波長域の吸収が不足しており、オレンジブックに準拠したレザ-パワ-での記録ができなかった。

さらに再生の信号波形も悪く、市販の CD プレ-ヤ-で再生することはできなかった。

【0114】

フタロシアニン系化合物(1)

【化 27】



【0115】

【発明の効果】

本発明の光記録媒体は、以上のような構成によりなり、化学的、物理的に安定で、レザ-光線で

optimum record laser power record was possible with 9.5 mW.

Next, this signal regeneration was done with laser power 0.5 mW, with CD player, but satisfactory signal waveform not to be acquired, regeneration it was not possible with commercial CD player to do.

【0113】

Because it has not possessed sulfonamide group concerning phthalocyanine type compound (1), the solubility melting in ethyl cellosolve, diacetone alcohol, could not be low form recording layer phthalocyanine type compound which possesses sulfonamide group which corresponds (b) with by comparison.

In addition because there is not a change to long wavelengths of absorption wavelength with effect of sulfonamide group, absorption of excitation wavelength limits of record laser was insufficient, with laser power which conforms to orange book could not record.

Furthermore also signal waveform of regeneration was bad, regeneration it was not possible with commercial CD player to do.

【0114】

phthalocyanine type compound (1)

【Chemical Formula 27】

【0115】

【Effects of the Invention】

optical recording medium of this invention like above consists of on constitution, in the chemical, physical in stability, with

JP1993177949A

1993-7-20

高感度で記録再生できる特徴を有する。

**laser beam feature which recording and reproduction it
is possible with high sensitivity possesses.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)